

明 細 書

リチウムイオン二次電池

技術分野

本発明は、少なくとも負極の表面に接着されている多孔膜を有し、その多孔膜がフィラーおよび結着剤からなるリチウムイオン二次電池に関する。本発明のリチウムイオン二次電池は、短絡の発生率が低く、耐熱性などの安全性に優れる。

背景技術

電子機器のポータブル化、コードレス化が進むにつれ、その駆動用電源として小型・軽量で高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が注目を集めている。リチウムイオン二次電池は、リチウム含有遷移金属酸化物等からなる正極、炭素材料等からなる負極、正極と負極の間に介在するセパレータおよび非水電解液を具備する。

リチウムイオン二次電池のセパレータには、一般に、延伸加工された樹脂フィルム（シート状セパレータ）が用いられている。また、樹脂フィルムの原料には、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが用いられている。しかし、樹脂フィルムは、耐熱性の低いものが多く、高温に曝されると、熱収縮を起こす。特に150℃を超える環境下では、樹脂フィルムの収縮により、電池の安全性が損なわれる可能性がある。特に、釘のような鋭利な形状の突起物が電池を貫いた時（釘刺し試験時）、瞬時に発生する短絡反応熱により短絡部が拡大し、さらなる反応熱を発生させ、異常過熱を促進する可能性がある。

また、図4に概念的に示すように、ペースト状電解質40をセパレー

タとして機能させる検討も行われている。ペースト状電解質 40 は、増粘剤を含む多量の電解液 41 および電気絶縁性のフィラー 42 を含んでおり、フィラー 42 が、正極 43 と負極 44 との間のスペーサとして機能する（特開平 10-55718 号公報参照）。ペースト状電解質は、増粘剤で粘度を高めた電解液と、電気絶縁性のフィラーとの複合材料であるため、電解液が十分に含まれており、一定レベルのリチウムイオン伝導性を確保できるという点では優れている。しかし、セパレータとしての強度は不十分であり、実用性に乏しいという欠点がある。

さらに、樹脂フィルムからなるシート状セパレータの表面に、無機粒子からなるフィラーを含む多孔膜を形成する技術が提案されている（特開 2001-319634 号公報、特開 2002-8730 号公報参照）。しかし、これらの提案においては、多孔膜がシート状セパレータの表面に形成されているため、シート状セパレータが収縮すると、これに伴って多孔膜も収縮するという欠点を有する。これらの技術は、そもそもリチウムデンドライトの成長抑制や高率放電特性の向上を目的としたものであり、内部短絡や釘刺し時の安全性を保障し得るものではない。

一方、ガラス転移点の低い樹脂からなる多孔膜を電極上に形成する技術が提案されている（特開平 11-144706 号公報参照）。この提案は、短絡発熱時にガラス転移点の低い樹脂を軟化させて、シャットダウン効果を発現させることを意図したものである。この提案の場合、例えば釘刺し試験では、条件によっては内部短絡時の発熱温度が局所的に数百℃を超えてしまい、樹脂の軟化が進み過ぎたり、焼失したりする。その結果、多孔膜が変形して、異常過熱を引き起こす場合がある。従って、樹脂のシャットダウン機構は、内部短絡に対する絶対的な安全機構とはなり得ない。

また、アルミナなどの無機粒子および水溶性高分子からなる保護層を

電極上に形成する技術（特開平 9 - 1 4 7 9 1 6 号公報参照）も提案されている。水溶性高分子には、ポリアクリル酸誘導体、セルロース誘導体などが用いられている。この提案によれば、保護層が、耐熱性に優れた無機粒子を含むため、短絡発熱時における保護層自体の変形抑止は期待できる。

しかし、リチウムイオン二次電池の負極には、現在一般的にスチレンーブタジエン共重合体（S B R）もしくはその変性体からなるゴム粒子を負極結着剤として用いることが多い。ゴム粒子は、従来より負極結着剤として用いられているポリフッ化ビニリデン（P V D F）などよりも、使用量が少量で済み、負極によるリチウムイオン受け入れ性が向上するためである。

負極合剤にゴム粒子を含ませる場合、通常は、水溶性高分子からなる増粘剤をゴム粒子と併用する必要がある。水溶性高分子としては、セルロース系樹脂が主流である。このような負極に、水溶性高分子を含む保護層を塗布した場合、負極中の増粘剤が、乾燥前の保護層中に含まれる水により膨潤し、負極が変形するという不具合が生じる。変形を免れた負極は実用に供し得るものの、生産歩留は大幅に低下する。

また、正極または負極の表面上に、溶剤に溶解させた樹脂結着剤およびフィラーを含むペーストの薄膜を形成し、これを乾燥させてセパレータとする検討が行われている（特開平 1 0 - 1 0 6 5 3 0 号公報参照）。このようなペーストには、樹脂結着剤として、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂などが含まれている。このセパレータは、一定レベルの強度を確保できるという点では優れている。しかし、樹脂結着剤を溶剤に溶解させた後、フィラー粒子の表面に析出させる場合、図 5 に概念的に示すように、樹脂結着剤 5 1 で覆われるフィラー粒子 5 2 の面積が大きくなる。その結果、強度と引き替えにフィラー粒子間の空隙が減少し、正極

5 3 と負極 5 4 との間における電解液もしくはリチウムイオンの移動経路が不十分になる傾向がある。他にも、正極または負極の表面上に、溶剤に溶解させた樹脂結着剤およびフィラーを含むペーストの薄膜を形成する技術が多数提案されているが、同様の問題を生じる（特開平 7 - 2 2 0 7 5 9 号公報、特許第 3 3 7 1 3 0 1 号公報、特許第 3 4 2 6 2 5 3 号公報参照）。

発明の開示

本発明は、耐熱性に優れた多孔膜を、少なくとも負極表面に接着することにより、リチウムイオン二次電池の安全性を高めるとともに、高いリチウムイオン受入れ性を有する負極の変形を防止することを目的とする。

すなわち、本発明は、リチウムイオン二次電池であって、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極と、前記正極と負極との間に介在する多孔膜と、非水電解液からなり、前記多孔膜は、少なくとも負極の表面に接着されており、前記多孔膜は、無機フィラーおよび第 1 結着剤からなり、前記多孔膜における前記第 1 結着剤の含有量は、前記無機フィラー 1 0 0 重量部あたり、1. 5 ~ 8 重量部であり、前記第 1 結着剤は、アクリロニトリル単位を含む第 1 ゴムからなり、前記第 1 ゴムは、非水溶性であり、かつ、2 5 0 ℃以上の分解開始温度を有し、前記負極は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質および第 2 結着剤からなり、前記第 2 結着剤は、第 2 ゴム粒子および水溶性高分子を含むリチウムイオン二次電池に関する。

前記正極と前記負極とを、前記多孔膜を介して積層すれば、積層型電池が得られ、前記正極と前記負極とを、前記多孔膜を介して渦巻状に捲回すれば、捲回型電池が得られる。本発明は、いずれの形態の電池にも

適用可能である。

前記多孔膜は、極めて耐熱性に優れており、かつ電極表面に接着されているため、熱で収縮することがなく、軟化や燃焼による変形も起こりにくい。従って、安全性に優れたリチウムイオン二次電池が得られる。また、多孔膜に含まれる第1結着剤が、非水溶性であるため、これを水溶性高分子からなる増粘剤を含む高性能負極と組み合わせても、負極の変形による歩留低下を回避できる。前記多孔膜の厚みは、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

前記多孔膜において、前記第1結着剤は、結晶融点を有さないか、もしくは 250°C 以上の結晶融点を有することが望ましい。前記第1ゴムは、コアシェル型粒子からなり、かつ、粘着性表層部を有することが望ましい。また、第1ゴムは、ポリアクリロニトリル基を含むことが望ましい。

前記負極において、前記水溶性高分子は、メチルセルロース単位を含むことが望ましい。前記第2ゴム粒子は、スチレン単位およびブタジエン単位を含むことが望ましい。

本発明は、また、負極のリチウムイオン受け入れ性と多孔膜のリチウムイオン透過性とのバランスを適正化することにより、リチウムイオン二次電池の短絡を効果的に防止することを目的とする。

すなわち、前記負極における前記第2結着剤の含有量は、前記負極活物質100重量部あたり、 $1.5\sim 3$ 重量部であることが望ましい。この範囲であれば、負極のリチウムイオン受け入れ性と多孔膜のリチウムイオン透過性とのバランスを最適状態に維持することができる。

負極が多量の結着剤を含む場合、多くの負極活物質の表面が結着剤で被覆され、負極によるリチウム受け入れ性が低下する。多孔膜を有さない電池において、負極のリチウムイオン受け入れ性が低下した場合、負

極とシート状セパレータとの間隙に金属リチウムが析出し、これに伴う不具合は、不可逆容量の増加という形で長期的に展開される。一方、多孔膜が負極表面に接合されている場合、負極とセパレータとの間には間隙がないため、多孔膜内に金属リチウムが析出する。その結果、短絡という形で短期的に不具合が発生する。前記負極における前記第2結着剤の含有量を、前記負極活物質100重量部あたり、1.5～3重量部とすることにより、このような不具合を抑制することができる。

また、負極のリチウム受け入れ性と多孔膜のリチウムイオン透過性とのバランスを適正化することにより、不具合の発生を抑制するだけでなく、ハイレート特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

本発明は、また、耐熱性に優れた多孔膜と従来のシート状セパレータとを併用することにより、高度な安全性を達成することを目的とする。

すなわち、本発明のリチウムイオン二次電池が、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータをさらに具備することにより、高度な安全性が達成される。前記セパレータの厚みは、8 μm 以上30 μm 以下が好ましい。

本発明は、また、多孔膜の表面粗さを制御することで、高い生産歩留を達成することを目的とする。

すなわち、電極からの合剤の脱落を防止し、生産歩留の低下を防止する観点からは、前記多孔膜の表面粗さは、前記多孔膜が接着されている電極表面の表面粗さよりも小さいことが望ましい。電極表面の表面粗さを小さくすることで、摩擦を伴う工程中に合剤が脱落するのを抑制することができ、生産歩留を向上させることが可能である。

例えば負極の場合、活物質に鱗片状黒鉛を用いる場合に比べて、針状黒鉛を用いる場合には、負極表面の表面粗さが大きくなり、生産歩留は

低下する傾向にある。そのような場合にも、負極表面に形成される多孔膜の表面粗さを小さくすることで、合剤の脱落を効果的に防止することができる。合剤の脱落は、電極活物質よりも硬質なフィラーを極板表面の凹凸に沿って配置した場合に発生しやすいと考えられる。

多孔膜の下地である電極表面よりも多孔膜の表面を平滑にすることにより、多孔膜を有さない従来のリチウムイオン二次電池でも起こり得る、摩擦による合剤の脱落を抑制することが可能となり、脱落物が主因となる内部短絡不良が大幅に低減でき、生産歩留が向上する。

これにより、表面粗さの大きな極板の実用化が可能となるため、従来は使用困難といわれた材料を活物質として選択することが可能となり、高性能なリチウムイオン二次電池の汎用性を高めることができる。

なお、多孔膜を下地である電極表面に十分に接着させるためには、多孔膜中に含まれる無機フィラーの含有量を99重量%以下とすることが望ましい。

前記多孔膜において、前記無機フィラーは、無機酸化物からなることが望ましい。前記無機酸化物の表面は、塩基性を示し、かつ、前記無機酸化物のBET比表面積は、 $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが望ましい。なお、表面に塩基性サイトを有するフィラーと、酸性基を有する高分子とが混在すると、高分子の酸性基がフィラーの塩基性サイトと結合することが一般に知られている（「機能性フィラーの開発技術」、株式会社シーエムシー、p.37-47参照）。

結着剤のなかには、電池内で酸化もしくは還元されて酸性基を生成するものが多い。なかでもゴム粒子は特に酸性基を保有し易いが、捲回型極板群を具備する電池を作製する場合、極板が可撓性を要することから、電極結着剤としてゴム粒子を用いることが多い。この酸性基が、電池内でリチウムイオンを捕捉すると、所望の電池性能が得られず、同時にゴ

ム粒子の寿命を短くさせる結果となる。一方、結着剤の酸性基がフィラーの塩基性サイトと結合すると、ブロック体が形成されることから、リチウムが酸性基により捕捉される現象が抑制され、上記のような不具合を回避することができる。

前記無機酸化物は、アルミナおよび酸化チタンよりなる群から選択される少なくとも1種を含むことが望ましい。十分な耐電解液性を得る観点からは、アルミナのなかでも特に α -アルミナを用いることが望ましい。また、酸化チタンは、その粒径を $0.1\ \mu\text{m}$ 以下に制御することが比較的容易であり、多孔膜の充填構造、空隙率および孔径を制御するのに適している。酸化チタンは、研磨剤としても使用されているアルミナに比べて硬度が低いことから、多孔膜の原料ペースト作製時に混練機の釜を痛めることがない点でも優れている。なお、無機酸化物としてシリカを用いる提案もあるが、シリカは非水電解液により侵されることがあるため、電池の寿命と信頼性の観点からは、アルミナや酸化チタンの方が好適である。

前記無機フィラーは、大粒子群と小粒子群との混合物からなり、前記大粒子群の平均粒径Aと前記小粒子群の平均粒径Bとが、式(1)： $0.05 \leq B/A \leq 0.25$ を満たすことが望ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る多孔膜の構成を示す概念図である。

図2は、本発明に係る多孔膜が接合された電極配置の一例を示す概念図である。

図3は、本発明のリチウムイオン二次電池の一例の縦断面概念図である。

図4は、従来の多孔膜の構成を示す概念図である。

図 5 は、従来の他の多孔膜の構成を示す概念図である。

図 6 は、アクリロニトリル単位を含む第 1 ゴム（コアシェル型粒子）の一例の F T - I R 吸収スペクトルである。

図 7 は、本発明に係る負極の断面 S E M 写真である。

図 8 は、本発明に係る多孔膜の断面 S E M 写真である。

発明を実施するための最良の形態

本発明において、正極と負極との間に介在する多孔膜は、無機フィラーおよび第 1 結着剤からなる。前記多孔膜は、少なくとも負極の表面に接着されている必要がある。リチウムイオン二次電池においては、負極のエッジに電流が集中するのを防ぐために、必ず負極幅が正極幅より大きくなるように設計されるからである。

多孔膜をシート状セパレータ上に形成しても、セパレータが収縮すればそれに伴い多孔膜も収縮する。従って、短絡により多量の熱が発生した場合、多孔膜自身の耐熱性にかかわらず、セパレータとともに多孔膜が収縮するという欠点を回避できない。

また、多孔膜単独を独立したシートに成形しようとするれば、シート形状を保持する観点から、その厚みを相当に大きくする必要があることに加え、多量の結着剤を必要とする。従って、電池特性および設計容量の観点から、多孔膜単独からなる独立したシートを形成することは実用性に乏しい。

また、多孔膜を電極表面に接着形成することにより、電極合剤層の表面の凹凸が多孔膜で被覆され、電極表面の抵抗が小さくなる。その結果、合剤の脱落を効果的に抑制することができる。

多孔膜における第 1 結着剤の含有量は、フィラー 100 重量部あたり、1.5～8 重量部とする必要がある。第 1 結着剤の含有量が 1.5 重量

部未満では、十分な強度を有する多孔膜を得ることができず、8重量部を超えると、多孔膜内部の空隙が不十分となり、リチウムイオン透過性が小さくなり、レート特性が低下する。また、フィラー粒子間の隙間により構成される細孔構造の制御が困難になる。

第1結着剤は、非水溶性である必要がある。

その理由は、高性能負極の殆どがセルロース系樹脂などの水溶性高分子を増粘剤として含む点にある。仮に、第1結着剤が水溶性であるとすれば、多孔膜の原料ペーストを調製する際に、第1結着剤を水に溶解させる必要がある。そのような原料ペーストを負極上に塗布すると、負極中の水溶性高分子が多孔膜の原料ペースト中に含まれる水で膨潤する。その場合、負極が変形し、生産歩留が大幅に低下するという不具合を引き起こす。

ここで「結着剤が非水溶性である」とは、結着剤を水と混合しても、実質的に均一な溶液が得られないことを意味する。逆に、結着剤は、有機溶媒に均一に溶解するものであることが望ましい。

多孔膜において、第1結着剤の全部または一部として、アクリロニトリル単位、望ましくはポリアクリロニトリル基を含むゴム（第1ゴム）を用いることが好ましい。ポリアクリロニトリル基を含む第1ゴムは、ポリアクリロニトリルが元来有する耐熱性（軟化点250～350℃、分解開始温度350℃）に由来して、高い分解開始温度を有する。

第1ゴムは粒子状であることが好ましい。第1ゴムが粒子状である場合、フィラー粒子間を点接着できるため、少量でも十分な結着効果を発揮し得る。点接着の様子を図1に概念的に示す。フィラー粒子12同士は第1ゴム11により点接着されているため、正極13と負極14との間には多くの空隙15が確保されている。したがって、電解液もしくはリチウムイオンの移動が大きく妨げられることはない。そのため、リチ

ウムイオン伝導性は十分に確保され、優れたレート特性を維持することが可能となる。また、点接着によれば、少量の第1ゴムの使用であってもセパレータの強度を確保することが可能である。

第1ゴムは、粘着性表層部を有するコアシェル型のゴム粒子であることが望ましい。コアシェル型のゴム粒子は、極めて少量でも十分な結着効果を発揮し得るため、多孔膜の内部に、より多くの空隙を確保することができ、電解液もしくはリチウムイオンの移動経路を十分に確保できるからである。

コアシェル型のゴム粒子は、アクリロニトリル単位の他に、さらにアクリレート単位を含むことが好ましい。また、アクリレート単位は、粘着性表層部を構成することが好ましい。前記アクリレート単位としては、2-エチルヘキシルアクリレートが好適である。

ゴム弾性を有する結着剤は、多孔膜に耐衝撃性を付与する点でも優れている。第1ゴスを結着剤として含む多孔膜は、正極と負極とを捲回する際に、ひび割れなどを生じにくい。そのため、捲回型極板群を具備する電池の生産歩留を高く維持することができる。一方、ゴム弾性を有さない硬い結着剤を含む多孔膜の場合、捲回型電池の製造工程において、ひび割れなどを生じる懸念がある。

第1ゴムの好ましい一例として、例えば日本ゼオン（株）製のBM-500B、BM-720Hなどの変性アクリロニトリルゴスを挙げることができ、商業的に入手可能である。

複数種の樹脂材料の組み合わせからなる第1結着剤を多孔膜に用いる場合、第1結着剤の全体に占める第1ゴムの割合は20～80重量%であることが好ましい。第1ゴムが粒子状であるとき、粒子の平均粒径は、0.05～0.3 μm であることが、強度および空隙率のバランスのよい多孔膜を得ることができる点で好ましい。

なお、電池に用いる樹脂材料を選定する際には、従来より分子軌道法（HOMO/LUMO）から導き出される樹脂の安定性が指標とされている。このような指標によれば、単一組成の樹脂もしくはそれらの組み合わせ（コポリマー）が選定されることが一般的である。従って、負極電位下では不安定なポリアクリロニトリル基を含むゴムは、従来の視点からは選定が困難なものである。

多孔膜において、複数種の樹脂材料の組み合わせからなる第1結着剤を用いる場合、第1ゴム以外の樹脂材料としては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などのフッ素樹脂、カルボキシメチルセルロース（CMC）などのセルロース樹脂、ポリビニルピロリドン（PVP）などを用いることができる。また、多孔膜の原料ペーストに適度な粘性を付与する観点からは、フッ素樹脂（例えば分子量10万～100万のPVDF）などを第1ゴムと併用することが好ましい。

ポリアクリロニトリル基とアクリレート単位を含むコアシェル型のゴム粒子においては、粘着性とゴム弾性とのバランスの観点から、ゴム粒子のFT-IR測定で得られる吸収スペクトルにおいて、C=O伸縮振動に基づく吸収強度は、アクリロニトリル単位のC≡N伸縮振動に基づく吸収強度の3～50倍であることが好ましい。C=O伸縮振動に基づく吸収強度が、C≡N伸縮振動に基づく吸収強度の3倍未満になると、ゴム粒子の結着効果が不十分となり、50倍を超えると、ゴム粒子のゴム弾性が不十分となって多孔膜の強度が弱くなる。なお、吸収強度とは、スペクトルのベースラインから見た吸収ピークの高さをいう。

FT-IR測定において、コアシェル型のゴム粒子の吸収スペクトルは、例えばそのゴム粒子をKBr板上に塗布した試料を用いて測定することができる。一般にC=O伸縮振動に基づく吸収は1700～1760 cm⁻¹付近に観測され、C≡N伸縮振動に基づく吸収は2200

～2280 cm⁻¹付近に観測される。

多孔膜において、第1ゴムは、250℃以上の分解開始温度を有する必要がある。また、第1ゴム粒子が結晶性である場合には、250℃以上の結晶融点を有する必要がある。

その理由は、内部短絡の代用評価である釘刺し試験において、条件によっては内部短絡時の発熱温度が局所的に数百℃を超える点にある。このような高温においては、分解開始温度が250℃未満の第1ゴムや、結晶融点が250℃未満の結晶性の第1ゴムは、焼失や過度の軟化を起こして多孔膜を変形させる。多孔膜の変形は、異常過熱の原因になる。

多孔膜に用いる無機フィラーは、第1結着剤と同程度以上の耐熱性を有し、リチウムイオン二次電池の使用環境下で電気化学的にも安定であり、ペースト化（塗料化）にも適することが望まれる。

フィラーのBET比表面積は、極板群への電解液の注液を容易にするとともに、電池性能および寿命を向上させる観点から、0.9 m²/g以上、好ましくは1.5 m²/g以上である必要がある。BET比表面積が0.9 m²/g未満になると、第1結着剤とフィラーとの結合性が低下し、多孔膜の強度が弱くなり、特に捲回型極板群の作製に際しては、不良発生の原因となる。また、フィラーの凝集を抑制し、多孔膜の原料ペーストの流動性を好適化する観点から、BET比表面積は大き過ぎず、150 m²/g以下であることが好ましい。

無機フィラーの比重は、多孔膜の原料ペーストの練合時間を短縮する観点から、0.3～5 g/cm³であることが好ましい。さらに、フィラーの平均粒径（体積基準のD₅₀）は、0.1～5 μmであることが好ましく、0.2～2 μmであることがさらに好ましい。平均粒径が大きすぎると、薄い（例えば厚さ20 μm程度）均質な多孔膜を形成することが困難になり、小さすぎると、フィラーの表面積の増加に伴い、必要と

なる樹脂材料の量も増加し、十分な空隙が多孔膜内に形成されにくくなる。

また、フィラーの充填状態を制御する観点から、フィラーは大粒子群と小粒子群との混合物からなることが好ましい。大粒子群の平均粒径A（体積基準の D_{50} ）は、 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、小粒子群の平均粒径B（体積基準の D_{50} ）は、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

大粒子群の平均粒径Aと小粒子群の平均粒径Bとは、式（1）：

$0.05 \leq B/A \leq 0.25$ を満たすことが好ましい。B/A値が0.05未満では、フィラーの表面積が大きくなるため、十分な強度の多孔膜を得るには多量の第1結着剤を用いることになる。また、B/A値が0.25を超えると、フィラー間に形成される空隙が大きくなりすぎて、毛細管現象が十分に発現しなくなり、かえってレート特性が低下する。

フィラー全体に含まれる小粒子群の割合は、1～20重量%であり、残りが大粒子群であることが好ましい。小粒子群の割合が少なすぎると、フィラーを最密充填に近づけることが困難となり、小粒子群の割合が多すぎると、フィラーの表面積が大きくなるため、十分な強度の多孔膜を得るには多量の第1結着剤を用いることになる。

上記のような無機フィラーとしては無機酸化物、例えば酸化ケイ素、アルミナ（ Al_2O_3 ）、酸化チタンなどが適しており、特にアルミナと酸化チタンが好ましい。また、アルミナのなかでも、特に α -アルミナが適しており、酸化チタンのなかではルチル型よりも、アナターゼ型の方が好ましい。アナターゼ型の酸化チタンの表面は、塩基性サイトを有し、これが第1結着剤中に含まれる酸性基と結合して、多孔膜の構造を安定化させるからである。アナターゼ型の酸化チタンを用いる場合には、

形状維持性、結着力、耐電解液性および耐電位性に優れた多孔膜を得ることができる。各種樹脂微粒子もフィラーとして一般的であるが、樹脂微粒子は耐熱性が低く、電気化学的な安定性も無機酸化物に比べて劣っている。

無機酸化物は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。ただし、フィラー全体に占めるアルミナや酸化チタンの割合は50重量%以上とすることが好ましい。異種のフィラーを含む複数の多孔膜を積層してもよい。

アルミナが好ましく用いられる理由として、以下が挙げられる。

(1) アルミナのメディアン径は、多孔膜に求められる細孔構造（メディアン径 $0.02 \sim 0.09 \mu\text{m}$ ）の形成に好適である。

(2) アルミナは、酸化・還元のどちらの電位（ $0 \sim 5 \text{ V} / \text{vs Li}$ ）に対しても安定である。

(3) アルミナは、粒子表面の凹凸が少なく（表面積が小さく）、少量の結着剤の使用で高強度の多孔膜を得やすい。

多孔膜中の空隙の孔径や分布が不均一であると、リチウムデンドライトが成長し易く、電池の信頼性が損なわれるため、多孔膜中の空隙の孔径は $0.1 \mu\text{m}$ （ 100 nm ）以下であることが好ましく、 $0.02 \sim 0.07 \mu\text{m}$ （ $20 \sim 70 \text{ nm}$ ）であることがさらに好ましい。また、このような空隙が均一に分布していることが望まれる。

多孔膜中の空隙の孔径や分布を均一化する観点からは、比較的粒径の小さい酸化チタンを用いることが望ましい。具体的には、酸化チタンの粒径は $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、酸化チタンの個数基準における平均粒径（メディアン径）は $0.04 \sim 0.1 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

なお、酸化チタンの原材料としてイルメナイトを用いる場合、反応槽

中で硫酸にイルメナイトを溶解させ、次いで溶解物を沈降により分離する工程が行われる。酸化チタンの粒径は、その際の反応時間により制御することができる。

ここで、第1結着剤のなかには、電池内で酸化もしくは還元されて酸性基を生成するものが多い。なかでもゴム粒子は特に酸性基を保有し易い。リチウムイオン二次電池においては、前記酸性基がリチウムイオンを捕捉すると、電池特性が損なわれる。従って、第1結着剤の酸性基をフィラーの表面と結合させることにより、第1結着剤の酸性基をできるだけ低減させることが好ましい。

一方、フィラーのなかには、表面において塩基性を示すものがある。フィラーが、表面に塩基性サイトを有する場合、第1結着剤の酸性基とフィラー表面との結合力は高められる。塩基性サイトは、アルミニウムイオン等のカチオンに由来して形成される。フィラー表面のpHは7より大きく、12以下であることが好ましい。

多孔膜は、その原料を含むペースト（以下、原料ペースト）を電極表面に塗布する工程により、その表面に接合した状態で得ることができる。ここで、リチウムイオン二次電池においては、負極のエッジに電流が集中するのを防ぐために、必ず負極幅が正極幅より大きくなるように設計される。従って、フェールセーフの観点からは、少なくとも幅広の負極表面に原料ペーストを塗布する必要がある。

多孔膜の原料ペーストは、フィラーと第1結着剤とを、液状成分に分散させることにより調製する。このときの液状成分には、N-メチル-2-ピロリドン、アセトン、低級アルコールなどを用いてもよく、非水電解液を用いてもよい。

多孔膜の原料ペーストにおける原料（フィラーおよび第1結着剤の合計）の含有量は、25～70重量%であることが好ましい。原料含有量

が少なすぎると、所望の厚さと強度を有する多孔膜を形成することが困難となり、原料含有量が多すぎると、ペースト粘度が高くなって塗工が困難になる。

多孔膜の厚みは、特に限定されないが、多孔膜による安全性向上の機能を十分に発揮させるとともに、電池の設計容量を維持する観点から、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、現在一般的に用いられているシート状セパレータを多孔膜と併用する場合には、シート状セパレータの厚さと多孔膜の厚さとの総和を、 $15 \sim 30 \mu\text{m}$ に制御することが可能である。

なお、フィラーに粒径の小さい酸化チタンを用いる場合、多孔膜の空隙の孔径を小さく制御できることから、多孔膜の薄膜化に有利となる。すなわち、粒径の小さい酸化チタンを用いることにより、多孔膜の厚さを薄くしても、一定レベルの特性を得ることができることから、電池缶内の電極の占有比率を大きくして容量を高めることが可能である。

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極および負極は、通常、電極芯材およびそれに担持された電極合剤からなる。電極合剤は、少なくとも活物質と結着剤を含み、必要に応じて導電剤等を含んでいる。極板は、一般に電極合剤と分散媒との混合物（合剤ペースト）を電極芯材に塗布し、乾燥し、圧延することにより、作製される。

本発明においては、多孔膜の表面粗さを制御することで、高い生産歩留を達成することができる。具体的には、多孔膜の表面粗さを多孔膜が接着されている電極表面の表面粗さよりも小さく制御することで、生産歩留を向上させることができる。これは、多孔膜により合剤脱落の原因となる合剤層表面の摩擦を低減できるためである。合剤脱落を有効に回避する観点から、市販の表面粗さ測定器で測定される多孔膜の表面粗さの平均 R_a は $2.1 \mu\text{m}$ 未満、さらには $1.5 \mu\text{m}$ 未満であることが望

ましい。

合剤層上に、その表面よりも表面粗さの小さい多孔膜を形成するための具体的方法としては、多孔膜の原料ペーストを合剤層上に塗布する方法、例えばダイコート法やグラビア印刷などが簡易である。また、原料ペーストに極板を浸漬する方法、例えばバッチ式もしくは連続式のディップ法を採用することもできる。さらに、原料ペーストを合剤層上に吹き付ける方法、例えばスプレー噴霧法などを採用することもできる。何れの方法においても、多孔膜の目標厚みと下地の極板表面の凹凸との関係から、最適な原料ペーストの塗料粘度を見極める必要がある。

本発明に係る負極板の一例の断面走査型電子顕微鏡（SEM）写真を図7に示す。図7は、ほぼ上下対称であり、中心の白色に近い領域は負極芯材である。負極芯材の両側の黒色に近い領域は、それぞれ負極合剤層である。各負極合剤層の外側には、多孔膜が形成されている。また、多孔膜と負極合剤層との界面を含む断面SEM写真を図8に示す。下地の負極合剤層（図中下側）には、活物質として鱗片状黒鉛のみが用いられている。これらの図から、多孔膜の原料ペーストの粘度を最適化することにより、負極の僅かな凹凸にも原料ペーストを侵入させることができ、電極表面を平滑にできることがわかる。

一般に負極は、負極活物質、結着剤（第2結着剤）および水溶性高分子を含む。

負極活物質としては、各種天然黒鉛、各種人造黒鉛、シリサイドなどのシリコン含有複合材料、各種合金材料を用いることができる。

多孔膜の表面粗さを制御する場合には、負極活物質の中でも特に高い導電性を有する気相成長炭素繊維（VGCF）を従来よりも多量に使用することができる。VGCFは合剤層の表面に多くの凹凸を生じさせるが、そのような凹凸は多孔膜で覆われるため、合剤脱落等の問題は回避

できるからである。

多孔膜内における金属リチウムの析出による短絡は、負極のリチウム受け入れ性が多孔膜のリチウム透過性より劣る場合に主に発現すると考えられる。負極のリチウム受け入れ性は、第2結着剤の量が多いほど低下し、短絡発現の可能性は高くなる。

よって、本発明においては、少量の使用により十分な結着効果を発揮し得る第2結着剤を用いることにより、負極のリチウムイオン受け入れ性の低下を最小限に抑制することが望ましい。そのためには、第2結着剤として、ゴム粒子（第2ゴム粒子）と水溶性高分子とを併用することが有効である。

第2ゴム粒子としては、スチレン単位およびブタジエン単位を含むゴム粒子が好ましく、例えばスチレン-ブタジエン共重合体（SBR）、SBRの変性体などを用いることができるが、これらに限定されない。

また、水溶性高分子としては、セルロース系樹脂が好ましく、メチルセルロース単位を含むものが特に好ましい。例えばカルボキシメチルセルロース（CMC）、メチルセルロース、これらの金属塩などが好ましく用いられる。これらのうちでは、一部をアルカリ金属塩としたCMCが最も好ましい。

負極に含まれる第2結着剤および水溶性高分子の量は、負極活物質100重量部あたり、それぞれ0.1～5重量部および0.1～5重量部であることが好ましい。

負極のリチウム受け入れ性を高度に保持するためには、負極に含まれる第2ゴム粒子と水溶性高分子との合計量を、負極活物質100重量部あたり、1.5～3重量部とすることが望ましい。これらの合計量が、負極活物質100重量部あたり1.5重量部未満になると、負極構造の破壊（合剤剥がれ）が生じることがあり、3重量部をこえると、負極の

リチウム受け入れ性が不十分となって、短期的な短絡発現を防止することが困難となる場合がある。

第2ゴム粒子の平均粒径は、結着力の発現を確保するとともに、活物質の過剰被覆を回避する観点から、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

第2ゴム粒子と、水溶性高分子との重量比は、 $1 : 10 \sim 10 : 1$ であることが好ましい。水溶性高分子の割合がゴム粒子に対して大きすぎると、水溶性高分子は柔軟性に乏しいことから、極板の柔軟性が低下し、極板群の構成時に合剤の剥がれが生じやすくなる。一方、第2ゴム粒子の割合が水溶性高分子に対して大きすぎると、極板を作製する際に調製する負極合剤ペーストの安定性が低下し、電極芯材への塗布重量にばらつきが生じたり、生産性が低下したりする。

一般に正極は、少なくとも正極活物質と正極結着剤と導電剤を含む。

正極活物質としては、複合酸化物を挙げることができる。複合酸化物としては、コバルト酸リチウム、コバルト酸リチウムの変性体、ニッケル酸リチウム、ニッケル酸リチウムの変性体、マンガン酸リチウム、マンガン酸リチウムの変性体などが好ましい。各変性体には、アルミニウム、マグネシウムなどの元素を含むものがある。また、コバルト、ニッケルおよびマンガンの少なくとも2種を含むものもある。

正極結着剤は、特に限定されず、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、変性アクリロニトリルゴム粒子（日本ゼオン（株）製のBM-500Bなど）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などを用いることができる。PTFEやBM-500Bは、正極合剤層の原料ペーストの増粘剤となるCMC、ポリエチレンオキシド（PEO）、変性アクリロニトリルゴム（日本ゼオン（株）製BM-720Hなど）などと組み合わせて用いることが好ましい。PVDFは、単一で結着剤と増粘剤の双

方の機能を有する。

導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、各種黒鉛などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いて良い。

非水電解液は、一般にリチウム塩および非水溶媒からなり、リチウム塩としては、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 などが用いられる。また、非水溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、 γ -ブチロラクトンおよびその誘導体などが挙げられるが、これらに限定されない。非水溶媒は、1種を単独で用いることもできるが、2種以上を組み合わせ用いることが好ましい。

正極および／または負極上に、良好な皮膜を形成させ、過充電時の安定性等を確保するために、ビニレンカーボネート（VC）、シクロヘキシルベンゼン（CHB）、VCやCHBの変性体などを用いることもできる。

なお、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極および非水電解液には、従来から公知の材料を適宜選択して用いることができ、上記に例示したもの限定されるわけではない。

本発明においては、耐熱性に優れた多孔膜と従来のシート状セパレータとを併用することにより、極めて高度な安全性を達成することができる。シート状セパレータは、リチウムイオン電池の使用環境に耐え得る材料からなるものであれば、特に限定されないが、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂からなる微多孔フィルムを用いることが一般的である。微多孔フィルムは、1種のオレフィン系樹脂からな

る単層膜であってもよく、2種以上のオレフィン系樹脂からなる多層膜であってもよい。

シート状セパレータの厚みは、特に限定されないが、電池の設計容量を維持する観点から、 $8 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

まず、実施例で用いた多孔膜を構成するフィラーおよび第1結着剤の物性評価方法について説明する。

[1] フィラーのpH

pH測定には、煮沸抽出ガラス電極測定法を用い、JIS R 6129-1976およびJIS 28802-1984に基づいて測定を実施した。また、大塚電子(株)のELS-8000(pHタイトレーション装置)によるpH測定も実施した。

[2] フィラーのBET比表面積

BET比表面積の測定は、直読式比表面積測定装置を用いて、BET一点法に基づいて実施した。まず、 $0.5 \sim 1 \text{ g}$ の絶縁性フィラーの試料をガラスセルに入れ、窒素とヘリウムの混合キャリアガス(体積比 $\text{N}_2 : \text{He} = 30 : 70$)流通下で、 250°C で $20 \sim 30$ 分間クリーニングを実施した。次いで、液体窒素で絶縁性フィラーの試料を冷却しながら、キャリアガス中の N_2 を吸着させた。その後、絶縁性フィラーの試料を室温まで昇温させ、 N_2 の脱着量を熱伝導型検出器で検出し、脱着量に対応する表面積と測定後の試料質量とから、比表面積を算出した。算出には、ユアサアイオニクス(株)製のNOVA 2000を用いた。

[3] フィラーの耐熱性

フィラーの試料の示差走査熱量測定(DSC: differential scanning calorimetry)および熱重量測定-示差熱分析(TG-DTA

: thermogravimetry-differential thermal analysis) を行い、DSC 測定における変曲点の温度もしくはTG-DTA測定における重量変化の始点の温度により耐熱性を評価した。

[4] 結着剤の結晶融点もしくは分解開始温度

結着剤の試料の示差走査熱量測定 (DSC: differential scanning calorimetry) および熱重量測定-示差熱分析 (TG-DTA: thermogravimetry-differential thermal analysis) を行い、DSC 測定における変曲点の温度もしくはTG-DTA測定における重量変化の始点の温度を、結晶融点もしくは分解開始温度とした。

[5] 第1結着剤と水との親和性

常温常圧下で、水に対する第1結着剤の溶解度を測定し、溶解度が1重量%以下の場合を、「非水溶性」とであると判断した。

[6] フィラーの粒度分布とメディアン径

平均粒径の測定は、レーザー回折散乱式粒度分布径 (MALVERN社製のMALVERN.Master Sizer 2000) および遠心式粒度分布測定装置 ((株) 島津製作所製のSA-CP3) を用いて行った。

実施例 1

図2および図3を参照しながら説明する。

(a) 多孔膜の原料ペーストの調製

表1に示すような割合でフィラーと第1結着剤とをN-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させ、混練して、多孔膜の原料ペーストを調製した。ペーストにおけるフィラーと第1結着剤との合計の含有量は、いずれの場合も50重量%とした。

第1結着剤には、アクリロニトリル単位を含むコアシェル型のゴム粒子 (第1ゴム) と、分子量35万のポリフッ化ビニリデン (PVDF)

とを併用した。

ここでは、コアシェル型のゴム粒子として、アクリロニトリル－アクリレート共重合体からなる日本ゼオン（株）製のBM500B（平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ ）を用いた。

以下に、BM500Bの物性を示す。

〈1〉結晶融点：なし（非結晶性）

〈2〉分解開始温度： 308.5°C

〈3〉水との親和性：非水溶性

第1ゴム（BM500B）のFT-IR測定で得られる吸収スペクトルを図6に示す。測定装置には、顕微FT-IR（Continuum（ニコレー社製）、光源：AVATAR-360）を用いた。

測定条件は、サンプルスキャン回数32、バックグラウンドスキャン回数32、分解能4000、サンプルゲイン1.0である。また、測定用の試料には、第1ゴムをN-メチル-2-ピロリドンに分散させ、KBr板上に塗布し、乾燥したものを用いた。

図6において、 2240cm^{-1} 付近に見られる吸収ピークがアクリロニトリルの $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動に基づくものであり、 1733cm^{-1} 付近に見られる吸収ピークが $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に基づくものである。図6においては、 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に基づく吸収ピーク強度（ピーク高さ）は、アクリロニトリル単位の $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動に基づく吸収ピーク強度（ピーク高さ）の約10倍となっている。

フィラーには、 Al_2O_3 を用いた。ここでは、平均粒径 $0.2\sim 2\mu\text{m}$ のアルミナaを単独で、もしくは平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ のアルミナaと平均粒径 $0.01\sim 0.15\mu\text{m}$ のアルミナbとの混合物を用いた。混合物におけるアルミナaおよびアルミナbの含有量は、それぞれ90重量%および10重量%とした。なお、アルミナ混合物の粒度分布を測

定したところ、 $0.35\text{ }\mu\text{m}$ と $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下に、それぞれ粒径ピークが観測された。

(b) 正極の作製

100重量部の LiCoO_2 に対し、結着剤として4重量部のポリフッ化ビニリデン(PVDF)と、導電剤として3重量部のアセチレンブラックを添加し、適量のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加えて混練し、正極合剤ペーストを調製した。得られた正極合剤ペーストを、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔芯材21の両面に塗布し、正極合剤22における活物質密度(LiCoO_2 の密度)が 3.3 g/ml になるように圧延し、正極23とした。正極23にはアルミニウム製の正極リード24を接続した。

(c) 負極の作製

100重量部の球状人造黒鉛に対し、第2結着剤として、スチレン単位およびブタジエン単位を含む共重合体からなるゴム粒子およびカルボキシメチルセルロース(CMC)を表1に示す割合で添加し、適量の水を加えて混練し、負極合剤ペーストを調製した。

ここでは、スチレン単位およびブタジエン単位を含む共重合体からなるゴム粒子として、スチレン-メタクリル酸-ブタジエン共重合体からなる日本ゼオン(株)製のBM400B(平均粒径 $0.4\text{ }\mu\text{m}$)を用いた。

得られた負極合剤ペーストを、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔芯材25の片面に塗布し、負極合剤26における活物質密度(黒鉛の密度)が 1.4 g/ml になるように圧延し、負極27とした。負極27には銅製の負極リード28を接続した。

(d) 多孔膜の形成

次に、多孔膜の原料ペーストを、負極27の片面に負極合剤26が完

全に覆われるように、厚さ $20\ \mu\text{m}$ で塗工し、多孔膜 31 を形成した。

(e) 電解液の調製

非水電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比 $1:1:1$ の混合溶媒に、 $1\ \text{mol}$ / リットルの濃度になるように六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を溶解したものをを用いた。また、混合溶媒に対して 4 体積% のビニレンカーボネートを非水電解液に添加した。

(f) 電池の作製

図 2 に示すように多孔膜 31 の上に正極 23 を配し、一對の正極と負極からなる積層型の単電池を構成した。この単電池をアルミニウムラミネートシートからなる外装体 32 で被覆し、その後、非水電解液を外装体内に注入した。

次いで、正極リード 24 と負極リード 28 の一部を覆う樹脂シール材 33 を、それぞれ外装体 32 の開口端部に位置合わせし、各リードの端部を外部に引き出した状態で真空下で外装体 32 を密閉した。こうして、図 3 に示されるような理論容量 $600\ \text{mAh}$ のリチウムイオン二次電池を完成した。

表 1

実施例	活物質 100 重量部あたりの第 2 結着剤の量(重量部)		ファイバー 100 重量部あたりの第 1 結着剤の量(重量部)		ファイバーの平均粒径(μm)		負極剥れ	多孔膜剥れ	短絡	ハレット特性(%)
	BM400B	CMC	BM500B	PVDF	7μm±a	7μm±b				
X1	1	1	2	2	0.4	-	なし	なし	なし	86.3
X2	0.75	0.75	2	2	0.4	-	なし	なし	なし	88.1
Y1	0.5	0.5	2	2	0.4	-	有り	-	-	-
X3	1.5	1.5	2	2	0.4	-	なし	なし	なし	84.9
Y2	2	2	2	2	0.4	-	なし	なし	有り	-
X4	1	1	0.75	0.75	0.4	-	なし	なし	なし	89.9
Y3	1	1	0.5	0.5	0.4	-	なし	有り	-	-
X5	1	1	3	3	0.4	-	なし	なし	なし	84.1
X6	1	1	4	4	0.4	-	なし	なし	なし	80.5
Y4	1	1	5	5	0.4	-	なし	なし	なし	73.8
X7	1	1	2	2	0.4	0.05(B/A=0.125)	なし	なし	なし	87.5
X8	1	1	2	2	0.4	0.02(B/A=0.05)	なし	なし	なし	89.1
X9	1	1	2	2	0.4	0.01(B/A=0.025)	なし	僅か	なし	89.3
X10	1	1	2	2	0.4	0.1(B/A=0.25)	なし	なし	なし	85.9
X11	1	1	2	2	0.4	0.15(B/A=0.375)	なし	なし	なし	84.8
X12	1	1	0.8	3.2	0.4	-	なし	僅か	なし	86.2
X13	1	1	3.2	0.8	0.4	-	なし	なし	なし	86.8
X14	1	1	2	2	0.2	-	なし	僅か	なし	88.1
X15	1	1	2	2	1	-	なし	なし	なし	86.2
X16	1	1	2	2	2	-	なし	なし	なし	85.7
X17	0.4	1.6	2	2	0.4	-	僅か	なし	なし	88.6
X18	1.6	0.4	2	2	0.4	-	なし	なし	なし	84.9

(評価)

上記で作製した多孔膜および完成したリチウムイオン二次電池について、以下の要領で評価した。

[剥がれの有無]

負極および多孔膜の外観を観察し、剥がれの有無を確認した。

[短絡の有無]

各電池を120 mAで電池電圧が4.2 Vになるまで充電し、充電状態の電池を45℃雰囲気下で1週間放置した。放置後の電池の電圧を測定し、電圧が4.0 Vを下回っていた場合には、短絡有りと判断した。結果を表1に示す。

[ハイレート特性]

各電池を所定の充放電を行って活性化させた後、120 mAで電池電圧が4.2 Vになるまで充電し、60 mAで電池電圧が3 Vになるまで放電した。次いで、同様の充電を行い、600 mAで電池電圧が3 Vになるまで放電した。そして、600 mA放電時の放電容量の60 mA放電時の放電容量に対する割合を百分率で求めた。結果を表1に示す。

(結果考察)

表1の結果より、多孔膜内の第1結着剤の量が少ないと、多孔膜に剥がれが生じることから、十分な強度を有する多孔膜が得られないことがわかる。また、第1結着剤が多すぎると、ハイレート特性が大きく低下することがわかる。すなわち、表1の結果は、多孔膜における第1結着剤の含有量を、フィラー100重量部あたり、1.5～8重量部とすべきことを示唆している。

一方、負極内の第2結着剤の量が少ないと、負極合剤に剥がれが生じることから、十分な強度を有する負極が得られないことがわかる。また、

第2結着剤の量が多すぎると、負極のリチウム受け入れ性が低下するため、短絡を生じる傾向が見られる。なお、短絡を生じた電池を分解して、多孔膜の断面を観測したところ、多孔膜内に金属リチウムの析出が見られた。従って、負極における第2結着剤の量は、負極活物質100重量部あたり、1.5～3重量部とすべきことが理解できる。

次に、アルミナaとアルミナbとの平均粒径の比（B/A値）が大きくなるに従い、ハイレート特性が漸減する傾向があることがわかる。一方、B/A値が小さすぎると、多孔膜の強度が低下する傾向があることがわかる。

また、フィラーの平均粒径が小さすぎると、その表面積が大きくなるため、第1結着剤不足となって、多孔膜に剥がれが生じる傾向が見られる。一方、フィラーが大きすぎると、第1結着剤が余剰となって、ハイレート特性が低下する傾向が見られる。

実施例 2

電池 A 1

（a）多孔膜の原料ペーストの調製

フィラーとしてのメディアン径0.3 μm のアルミナ970gと、日本ゼオン（株）製のBM-720H（第1結着剤としてのポリアクリロニトリル基を含む第1ゴムを8重量%含むNMP溶液）375gと、適量のNMPとを、双腕式練合機にて攪拌し、多孔膜の原料ペーストを調製した。

以下に、BM-720Hの物性を示す。

- 〈1〉結晶融点：なし（非結晶性）
- 〈2〉分解開始温度：320℃
- 〈3〉水との親和性：非水溶性

(b) 正極の作製

コバルト酸リチウム 3 k g と、結着剤としての呉羽化学（株）製の P V D F # 1 3 2 0 （P V D F を 1 2 重量% 含む N M P 溶液） 1 k g と、アセチレンブラック 9 0 g と、適量の N M P とを、双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤ペーストを調製した。このペーストを 1 5 μ m 厚のアルミニウム箔に塗布し、乾燥後圧延して、正極合剤層を形成した。この際、アルミニウム箔および合剤層からなる極板の厚みを 1 6 0 μ m に制御した。その後、円筒型電池（品番 1 8 6 5 0）の缶状電池ケースに挿入可能な幅に極板をスリットし、正極フープを得た。

(c) 負極の作製

人造黒鉛 3 k g と、日本ゼオン（株）製の B M - 4 0 0 B （第 2 結着剤としてのスチレン-ブタジエン共重合体（第 2 ゴム粒子）を 4 0 重量% 含む水性分散液） 7 5 g と、水溶性高分子としての C M C 3 0 g と、適量の水とを、双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤ペーストを調製した。このペーストを 1 0 μ m 厚の銅箔に塗布し、乾燥後圧延して、負極合剤層を形成した。この際、銅箔および合剤層からなる極板の厚みを 1 8 0 μ m に制御した。その後、円筒型電池（品番 1 8 6 5 0）の缶状電池ケースに挿入可能な幅に極板をスリットし、負極フープを得た。

(d) 多孔膜の形成

多孔膜の原料ペーストを、正極フープの両面に塗布し、乾燥して、正極の表面に接着された片面あたりの厚さが 5 μ m の多孔膜を形成した。

(e) 電解液の調製

非水電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比 1 : 1 : 1 の混合溶媒に、1 m o l / リットルの濃度になるように六フッ化リン酸リチウム（L i P F₆）を溶解したものをを用いた。また、混合溶媒に対して 3 体積% のビニレンカ

ーボネートを非水電解液に添加した。

(f) 電池の作製

上述の正極と負極とを、それぞれ所定の長さで切断し、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚のポリエチレン製の微多孔フィルムからなるシート状セパレータを介して捲回し、電池ケース内に挿入した。次いで、上記の電解液を 5.5 g 秤量して、電池ケース内に注液し、ケースの開口部を封口した。こうして、円筒型18650のリチウムイオン二次電池A1を作製した。

電池B1

正極フープの両面に多孔膜を形成しなかったこと以外、電池A1と同様にして、電池B1を作製した。

電池B2

多孔膜の原料ペーストを、ポリエチレン製の微多孔フィルムからなるシート状セパレータの両面に塗布し、乾燥して、セパレータの表面に接着された片面あたりの厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有するセパレータを用いたこと以外、電池B1と同様にして、電池B2を作製した。

電池B3

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池B1と同様にして、電池B3を作製した。

電池A2

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $0.5\ \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 B 1 と同様にして、電池 A 2 を作製した。

電池 A 3

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $1\ \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 B 1 と同様にして、電池 A 3 を作製した。

電池 A 4

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $5\ \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 B 1 と同様にして、電池 A 4 を作製した。

電池 A 5

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $10\ \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 B 1 と同様にして、電池 A 5 を作製した。

電池 A 6

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $15\ \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。

こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 B 1 と同様に、電池 A 6 を作製した。

電池 A 7

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $20\text{ }\mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 B 1 と同様に、電池 A 7 を作製した。

電池 B 4

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $30\text{ }\mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 B 1 と同様に、電池 B 4 を作製した。

電池 B 5

シート状セパレータの厚みを、 $6\text{ }\mu\text{m}$ としたこと以外、電池 A 4 と同様に、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\text{ }\mu\text{m}$ である電池 B 5 を作製した。

電池 A 8

シート状セパレータの厚みを、 $8\text{ }\mu\text{m}$ としたこと以外、電池 A 4 と同様に、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\text{ }\mu\text{m}$ である電池 A 8 を作製した。

電池 A 9

シート状セパレータの厚みを、 $10\text{ }\mu\text{m}$ としたこと以外、電池A4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\text{ }\mu\text{m}$ である電池A9を作製した。

電池A10

シート状セパレータの厚みを、 $15\text{ }\mu\text{m}$ としたこと以外、電池A4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\text{ }\mu\text{m}$ である電池A10を作製した。

電池A11

シート状セパレータの厚みを、 $25\text{ }\mu\text{m}$ としたこと以外、電池A4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\text{ }\mu\text{m}$ である電池A11を作製した。

電池A12

シート状セパレータの厚みを、 $30\text{ }\mu\text{m}$ としたこと以外、電池A4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\text{ }\mu\text{m}$ である電池A12を作製した。

電池B6

シート状セパレータの厚みを、 $40\text{ }\mu\text{m}$ としたこと以外、電池A4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\text{ }\mu\text{m}$ である電池B6を作製した。

電池B7

フィラーと第1結着剤との合計に占めるフィラーの含有率を、30重

量%としたこと以外、電池 A 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり 5 μ m である電池 B 7 を作製した。

電池 A 1 3

フィラーと第 1 結着剤との合計に占めるフィラーの含有率を、50 重量%としたこと以外、電池 A 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり 5 μ m である電池 A 1 3 を作製した。

電池 A 1 4

フィラーと第 1 結着剤との合計に占めるフィラーの含有率を、70 重量%としたこと以外、電池 A 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり 5 μ m である電池 A 1 4 を作製した。

電池 A 1 5

フィラーと第 1 結着剤との合計に占めるフィラーの含有率を、90 重量%としたこと以外、電池 A 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり 5 μ m である電池 A 1 5 を作製した。

電池 A 1 6

フィラーと第 1 結着剤との合計に占めるフィラーの含有率を、95 重量%としたこと以外、電池 A 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり 5 μ m である電池 A 1 6 を作製した。

電池 A 1 7

フィラーと第 1 結着剤との合計に占めるフィラーの含有率を、99 重量%としたこと以外、電池 A 4 と同様にして、負極の表面に接着された

多孔膜の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 A 1 7 を作製した。

電池 B 8

フィラーと第 1 結着剤との合計に占めるフィラーの含有率を、
99.5 重量%としたこと以外、電池 A 4 と同様にして、負極の表面に
接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 B 8 を作製した。

電池 B 9

第 1 結着剤として、BM-720H の代わりに、水溶性の CMC を用
いて多孔膜の原料ペーストを調製し、それを用いたこと以外、電池 A 4
と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり
 $5\ \mu\text{m}$ である電池 B 9 を作製した。なお、第 1 結着剤として CMC を用
いたことから、電池 B 9 においては、原料ペーストの分散媒として、
NMP の代わりに水を用いた。CMC は、結晶融点を有さず、非結晶性
であり、分解開始温度は $245\ ^\circ\text{C}$ であった。

電池 B 1 0

第 1 結着剤として、BM-720H の代わりに、非水溶性の PVDF
を用いて多孔膜の原料ペーストを調製し、それを用いたこと以外、電池
A 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり
 $5\ \mu\text{m}$ である電池 B 1 0 を作製した。PVDF の結晶融点および分解開
始温度は、それぞれ $174\ ^\circ\text{C}$ および $360\ ^\circ\text{C}$ であった。

電池 B 1 1

フィラーとしてメディアン径 $0.3\ \mu\text{m}$ のアルミナの代わりに、メデ
ィアン径 $0.3\ \mu\text{m}$ のポリエチレンビーズを用いたこと以外、電池 A 4

と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 B 1 1 を作製した。

電池 A 1 8

フィラーとしてメディアン径 $0.3\ \mu\text{m}$ のアルミナの代わりに、メディアン径 $0.3\ \mu\text{m}$ のチタニアを用いたこと以外、電池 A 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 A 1 8 を作製した。

電池 A 1 9

負極の作製において、第 2 結着剤としての BM 4 0 0 B と CMC の代わりに、人造黒鉛に対して 8 重量%の PVDF を用いた。ここで、PVDF には、正極の結着剤として用いた PVDF # 1 3 2 0 を用いた。以上の他は、電池 A 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 A 1 9 を作製した。

多孔膜の構成を表 2 にまとめて示す。また、シート状セパレータの厚みと負極に用いた第 2 結着剤の種類を表 3 にまとめて示す。

表 2

電池 No.	多孔膜						
	接着箇所	膜厚 (μm)	フィラー		結着剤		
			種類	含有率 (重量%)	種類	結晶融点 ($^{\circ}\text{C}$)	分解開始 温度($^{\circ}\text{C}$)
A1	正極	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
A2	負極	0.5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
A3	負極	1	アルミナ	97	BM720H	なし	320
A4	負極	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
A5	負極	10	アルミナ	97	BM720H	なし	320
A6	負極	15	アルミナ	97	BM720H	なし	320
A7	負極	20	アルミナ	97	BM720H	なし	320
A8	負極	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
A9	負極	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
A10	負極	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
A11	負極	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
A12	負極	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
A13	負極	5	アルミナ	50	BM720H	なし	320
A14	負極	5	アルミナ	70	BM720H	なし	320
A15	負極	5	アルミナ	90	BM720H	なし	320
A16	負極	5	アルミナ	95	BM720H	なし	320
A17	負極	5	アルミナ	99	BM720H	なし	320
A18	負極	5	チタニア	97	BM720H	なし	320
A19	負極	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
B1	なし	-	-	-	-	-	-
B2	セパレータ	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
B3	負極	0.3	アルミナ	97	BM720H	なし	320
B4	負極	30	アルミナ	97	BM720H	なし	360
B5	負極	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
B6	負極	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
B7	負極	5	アルミナ	30	BM720H	なし	320
B8	負極	5	アルミナ	99.5	BM720H	なし	320
B9	負極	5	アルミナ	97	CMC	なし	245
B10	負極	5	アルミナ	97	PVDF	174	360
B11	負極	5	PEビーズ	97	BM720H	なし	320

表 3

電池 No.	セパレータ 厚み (μm)	負極 結着剤	多孔膜		負極外観
			密着性	柔軟性 (不良数)	
A1	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
A2	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
A3	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
A4	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
A5	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
A6	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
A7	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
A8	8	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
A9	10	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
A10	15	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
A11	25	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
A12	30	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
A13	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
A14	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
A15	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
A16	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
A17	20	BM400B+CMC	OK	1	変化なし
A18	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
A19	20	PVDF	OK	2	変化なし
B1	20	BM400B+CMC	-	-	変化なし
B2	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
B3	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
B4	20	BM400B+CMC	OK	1	変化なし
B5	6	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
B6	40	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
B7	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
B8	20	BM400B+CMC	NG	-	-
B9	20	BM400B+CMC	OK	8	変化あり
B10	20	BM400B+CMC	OK	5	変化なし
B11	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし

(評価)

上記で作製した多孔膜および完成したリチウムイオン二次電池について、以下の要領で評価した。結果を表 3 ～ 4 に記す。

[多孔膜の密着性]

正極、負極またはセパレータ上に塗布後、乾燥して、得られた直後の多孔膜の状態を目視観察した。欠け、クラックもしくは脱落の痕跡が見られたものを「NG」、状態が良好なものを「OK」として表 3 中に示した。

[負極外観]

負極上に多孔膜の原料ペーストを塗布後、乾燥して、多孔膜が形成された直後の負極の状態を目視観察した。寸法変化などの不具合が見られたものを「変化あり」、その他を「変化なし」として表 3 中に示した。

[多孔膜の柔軟性]

正極と負極とを、シート状セパレータを介して捲回する際、正極、負極およびセパレータのいずれかに形成された多孔膜の主に巻芯近くの状態を目視観察した。各電池に付き、10 個ずつ捲回極板群を作製し、捲回によって欠け、クラックもしくは脱落が生じた極板群の数量を表 3 中に示した。

[電池設計容量]

電池ケースの直径 18 mm に対し、捲回極板群の直径は、挿入性を重視して 16.5 mm とした。この場合において、正極活物質 1 g あたりの容量を 142 mAh とし、正極重量から電池設計容量を求め、表 4 中に示した。

[電池の充放電特性]

捲回による欠け、クラックもしくは脱落のない極板群を具備する完成した電池に対し、2 度の予備充放電を行い、45℃環境下で 7 日間保存

した。その後、20℃環境下で、以下の2パターンの充放電を行った。

(1) 第1パターン

定電流充電：1400 mA（終止電圧4.2 V）

定電圧充電：4.2 V（終止電流100 mA）

定電流放電：400 mA（終止電圧3 V）

(2) 第2パターン

定電流充電：1400 mA（終止電圧4.2 V）

定電圧充電：4.2 V（終止電流100 mA）

定電流放電：4000 mA（終止電圧3 V）

このときの充放電容量を表4中に示した。

[釘刺し安全性]

充放電特性を評価後の電池について、20℃環境下で、以下の充電を行った。

定電流充電：1400 mA（終止電圧4.25 V）

定電圧充電：4.25 V（終止電流100 mA）

充電後の電池に対して、その側面から、2.7 mm径の鉄製丸釘を、20℃環境下で、5 mm/秒または180 mm/秒の速度で貫通させ、そのときの発熱状態を観測した。電池の貫通箇所における1秒後および90秒後の到達温度を表4中に示した。

表 4

電池 No.	電池							
	設計 容量 (mAh)	充放電特性			釘刺し安全性			
		充電 (mAh)	400mAh 放電 (mAh)	4000mAh 放電 (mAh)	釘速度 5mm/s		釘速度 180mm/s	
					到達温度		到達温度	
					1 秒後 (°C)	90 秒後 (°C)	1 秒後 (°C)	90 秒後 (°C)
A1	1944	1941	1938	1819	72	91	70	88
A2	2008	2010	2006	1879	76	89	69	93
A3	2001	1999	1996	1881	71	92	74	94
A4	1943	1941	1939	1821	74	94	72	89
A5	1872	1875	1874	1759	68	88	76	90
A6	1801	1799	1796	1688	69	96	69	96
A7	1729	1730	1728	1622	77	90	70	91
A8	2126	2124	2119	1989	72	91	73	94
A9	2094	2090	2086	1962	70	97	74	87
A10	2014	2016	2012	1902	65	93	72	95
A11	1873	1874	1870	1760	74	96	71	90
A12	1800	1797	1792	1679	71	89	73	94
A13	1942	1940	1937	1784	66	88	69	91
A14	1944	1939	1938	1805	70	96	72	89
A15	1939	1938	1935	1819	70	94	68	89
A16	1944	1942	1939	1823	73	91	73	88
A17	1941	1940	1937	1819	69	88	74	92
A18	1943	1942	1940	1811	72	90	71	93
A19	1946	1944	1941	1799	70	93	69	90
B1	2015	2014	2003	1888	146	—	138	—
B2	1944	1939	1935	1812	81	151	69	93
B3	2010	2011	2008	1887	78	139	77	136
B4	1584	1581	1574	1386	73	94	75	96
B5	2157	2151	2146	2010	79	144	81	149
B6	1656	1653	1649	1488	70	87	71	90
B7	1940	1848	1822	1472	71	95	73	94
B8	—	—	—	—	—	—	—	—
B9	1938	1935	1929	1806	88	146	76	100
B10	1942	1940	1936	1810	78	141	73	94
B11	1938	1937	1934	1816	146	—	142	—

(結果考察)

まず、多孔膜が存在しない電池 B 1 では、釘刺し速度の如何に関わらず、1 秒後の発熱が顕著である。これに対し、多孔膜を正極または負極上に形成した電池 A 1 および A 2 では、釘刺し後の発熱が大幅に抑制されている。

全ての釘刺し試験後の電池を分解して調べたところ、全ての電池においてシート状セパレータが広範囲に及んで熔融していた。ただし、電池 A 1 および A 2 については、多孔膜がその原形を留めていた。このことから、多孔膜の耐熱性が十分である場合、釘刺し後に起こる短絡による発熱に対して膜構造は破壊されず、短絡箇所の拡大を抑止でき、過剰な発熱を防げるものと考えられる。

一方、多孔膜をシート状セパレータ上に形成した電池 B 2 では、釘刺し速度が遅い場合に発熱が促進されていることがわかる。電池 B 2 の電池を分解して調べたところ、前述したセパレータの熔融に伴い、多孔膜も変形していることが確認できた。如何に多孔膜自身に耐熱性があっても、多孔膜を水平方向に支持する基板がセパレータであり、これが収縮もしくは熔融を起こす場合、セパレータの形状変化に多孔膜が追従せざるを得ないと考えられる。

ここで、内部短絡の代用評価である釘刺し試験の特徴とデータの解釈について詳述する。まず、釘刺しによる発熱の原因については、過去の実験結果から、以下のように説明できる。釘刺しにより、正極と負極とが接触（短絡）すると、ジュール熱が発生する。そして、ジュール熱によって耐熱性の低い材料（セパレータ）が熔融し、強固な短絡部を形成する。その結果、ジュール熱の発生が継続され、正極が熱的に不安定となる温度領域（160℃以上）に昇温される。こうして熱暴走が引き起こされる。

また、釘刺し速度を減じた場合には、局所的な発熱の促進が観察できた。釘刺し速度を減じて単位時間当りの短絡面積を限定した場合、相当の熱量が限定箇所に集中することになり、正極が熱的に不安定となる温度領域に到達するのが早まるものと考えられる。

一方、釘刺し速度を増して、単位時間当りの短絡面積を拡大した場合、熱が大面積に分散されることになり、正極が熱的に不安定となる温度領域に達しにくくなると考えられる。

現在、各種用途において、リチウムイオン二次電池の安全性規格が厳しくなりつつある。そのような中で、釘刺し速度（短絡状態）の如何に関わらず、熱暴走を抑止することが可能な本発明は、極めて実用性が高いといえる。

多孔膜の厚みについては、多孔膜の厚みが大きすぎる電池 B 4 では、極板群を構成する極板の長さが短くなることから、設計容量が低下しており、高率放電での容量が低下している。従って、本発明の効果を十分に具現化するためには、多孔膜の厚みを $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ とすることが望ましい。

シート状セパレータの厚みが大きすぎる電池 B 6 では、極板群を構成する極板の長さが短くなることから、設計容量が大幅に低下しており、高率放電での容量が低下している。従って、本発明の効果を十分に具現化するには、セパレータの厚みを $30 \mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。ただし、セパレータの熔融に伴う発熱を十分に抑止するには、 $8 \mu\text{m}$ 以上とすることが望ましいと考えられる。

次に、多孔膜におけるフィラーの含有率について説明する。

フィラーと第 1 結着剤との合計に占めるフィラーの含有率が少ない（結着剤が多い）電池 B 7 では、高率放電での容量の低下が見られる。これは、第 1 結着剤が過剰なため、フィラー粒子の隙間が十分に確保で

きなくなり、多孔膜のイオン導電性が低下したためと考えられる。

多孔膜中の第1結着剤として、CMCを用いた電池B9およびPVDFを用いた電池B10では、釘刺し速度を減じたときに、発熱を抑止することができていない。これらの電池を分解して調べたところ、セパレータのみならず、多孔膜も変形していることが確認できた。

電池B9では、短絡によるジュール熱により、CMC（分解開始温度245℃）が焼失して、多孔膜の粘着性が損なわれたものと考えられる。また、電池B10では、PVDF（結晶融点174℃）の融解により、多孔膜の変形が起こったものと考えられる。また、いずれの場合も、釘の貫通により、強固な短絡箇所が形成され、発熱を抑止できなかったものと考えられる。

従って、多孔膜には、それ自身の焼失や熔融が起こりにくい第1結着剤、具体的には結晶融点および分解開始温度という境界温度が250℃以上である結着剤を、少なくとも1種用いることが必須となる。上記の評価結果からは、非結晶性で耐熱性が高いアクリロニトリル単位を含むゴム（熱分解開始温度320℃）を好ましく用い得ることが解る。

アクリロニトリル単位を含むゴムは、ゴム弾性を有する。この性質は、捲回極板群の構成において非常に有利に働くことになる。例えば、結着剤がゴム弾性を有する電池A4では、捲回後の多孔膜は形状を十分に保持しており、不良なしとなっている。一方、電池B9およびB10では、多孔膜の柔軟性の評価が芳しくない結果を示している。

また、電池B9では、多孔膜の形成後に、負極の変形による外観不良が見られた。これは前述のように、負極中の増粘剤が、乾燥前の多孔膜中に含まれる水により、膨潤した結果であると考えられる。このような歩留の低い生産を回避するためには、多孔膜には非水溶性の第1結着剤を用い、多孔膜の原料ペーストの分散媒として水を用いないことが必須。

となる。より一般的には、負極合剤層の原料ペースト（負極ペースト）で用いる分散媒とは異なる分散媒を用いて多孔膜を形成することが必須であるといえる。

また、フィラーとして、アルミナに代えてチタニアを用いた電池 A 1 8 では、チタニアがアルミナとほぼ同様の諸機能を果たすことが確認できた。一方、ポリエチレンビーズ（PEビーズ）を用いた電池 B 1 1 の場合、釘刺し安全性については、多孔膜がない電池 B 1 と同等レベルであった。以上より、シート状セパレータと同程度の耐熱性しか有さないフィラーを用いた場合には、多孔膜は安全性を高める機能を十分に果たせないことがわかる。よって、フィラーには、無機酸化物を選択することが望ましい。

次に、負極の構成について説明する。

電池 D 7 に示すように、P V D F を用いると、負極における第 2 結着剤の含有量が多くならざるを得ず、負極のリチウムイオン受入れ性が低下し、充電容量が漸減する。また、P V D F の性質に由来して、負極板が硬くなり、多孔膜の柔軟性を活かすことができない。従って、S B R のようにゴム弾性を有し、少量でも十分な粘着性を負極合剤層に与え得る結着剤を、水溶性の結着剤（CMC など）と併用することが望ましい。

実施例 3

電池 C 1

（a）多孔膜の原料ペーストの調製

フィラーとしての住友化学工業（株）製の A K P 5 0（メディアン径 0.1 ~ 0.3 μm の α -アルミナ）を 970 g と、日本ゼオン（株）製の B M - 7 2 0 H（第 1 結着剤としてのポリアクリロニトリル基を含む第 1 ゴムを 8 重量% 含む N M P 溶液）375 g と、適量の N M P とを、

双腕式練合機にて攪拌し、多孔膜の原料ペーストを調製した。

以下に、BM-720Hの物性を示す。

〈1〉結晶融点：なし（非結晶性）

〈2〉分解開始温度：320℃

〈3〉水との親和性：非水溶性

以下に、AKP50の物性を示す。

〈1〉表面の塩基性：pH=9

〈2〉BET比表面積：約10m²/g

〈3〉耐熱性：250℃以上

以上のように、AKP50に付いてはpH=9であったことから、AKP50が表面に塩基性サイトを有していることが確認された。

また、AKP50は α -アルミナであり、 α -アルミナの耐熱性は250℃以上であることが知られている。

（b）正極の作製

コバルト酸リチウム3kgと、結着剤としての呉羽化学（株）製のPVDF#1320（PVDFを12重量%含むNMP溶液）1kgと、アセチレンブラック90gと、適量のNMPとを、双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤ペーストを調製した。このペーストを15 μ m厚のアルミニウム箔に塗布し、乾燥後圧延して、正極合剤層を形成した。この際、アルミニウム箔および合剤層からなる極板の厚みを160 μ mに制御した。その後、円筒型電池（品番18650）の缶状電池ケースに挿入可能な幅に極板をスリットし、正極フープを得た。

（c）負極の作製

人造黒鉛3kgと、日本ゼオン（株）製のBM-400B（第2結着剤としてのスチレン-ブタジエン共重合体（第2ゴム粒子）を40重量%含む水性分散液）75gと、水溶性高分子としてのCMC30gと、

適量の水とを、双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤ペーストを調製した。このペーストを $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚の銅箔に塗布し、乾燥後圧延して、負極合剤層を形成した。この際、銅箔および合剤層からなる極板の厚みを $180\text{ }\mu\text{m}$ に制御した。その後、円筒型電池（品番18650）の缶状電池ケースに挿入可能な幅に極板をスリットし、負極フープを得た。

（d）多孔膜の形成

多孔膜の原料ペーストを、正極フープの両面に塗布し、乾燥して、正極の表面に接着された片面あたりの厚さが $5\text{ }\mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。

（e）電解液の調製

エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とメチルエチルカーボネート（MEC）とを体積比2：3：3で含む混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 mol/L の濃度で溶解し、さらにビニレンカーボネート（VC）を3重量％添加して、電解液を調製した。

（f）電池の作製

上述の正極と負極とを、それぞれ所定の長さで切断し、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚のポリエチレン製の微多孔フィルムからなるシート状セパレータを介して捲回し、電池ケース内に挿入した。次いで、上記の電解液を 5.5 g 秤量して、電池ケース内に注液し、ケースの開口部を封口した。こうして、円筒型のリチウムイオン二次電池C1を作製した。

電池D1

正極フープの両面に多孔膜を形成しなかったこと以外、電池C1と同様にして、電池D1を作製した。

電池D2

多孔膜の原料ペーストを、ポリエチレン製微多孔フィルムからなるセ

パレータの両面に塗布し、乾燥して、セパレータの表面に接着された片面あたりの厚さ $5\ \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有するセパレータを用いたこと以外、電池 D 1 と同様にして、電池 D 2 を作製した。

電池 C 2

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $0.5\ \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 D 1 と同様にして、電池 C 2 を作製した。

電池 C 3

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $1\ \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 D 1 と同様にして、電池 C 3 を作製した。

電池 C 4

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $5\ \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 D 1 と同様にして、電池 C 4 を作製した。

電池 C 5

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $10\ \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。

こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 D 1 と同様に、電池 C 5 を作製した。

電池 C 6

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $15\ \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 D 1 と同様に、電池 C 6 を作製した。

電池 C 7

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $20\ \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 D 1 と同様に、電池 C 7 を作製した。

電池 C 8

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $30\ \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 D 1 と同様に、電池 C 8 を作製した。

電池 C 9

シート状セパレータの厚みを、 $8\ \mu\text{m}$ としたこと以外、電池 C 4 と同様に、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 C 9 を作製した。

電池 C 1 0

シート状セパレータの厚みを、 $10\ \mu\text{m}$ としたこと以外、電池 C 4 と同様に、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 C 1 0 を作製した。

電池 C 1 1

シート状セパレータの厚みを、 $15\ \mu\text{m}$ としたこと以外、電池 C 4 と同様に、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 C 1 1 を作製した。

電池 C 1 2

シート状セパレータの厚みを、 $25\ \mu\text{m}$ としたこと以外、電池 C 4 と同様に、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 C 1 2 を作製した。

電池 C 1 3

シート状セパレータの厚みを、 $30\ \mu\text{m}$ としたこと以外、電池 C 4 と同様に、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 C 1 3 を作製した。

電池 C 1 4

シート状セパレータの厚みを、 $40\ \mu\text{m}$ としたこと以外、電池 C 4 と同様に、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 C 1 4 を作製した。

電池 C 1 5

フィラーと第1結着剤との合計に占めるフィラーの含有率を、30重量%としたこと以外、電池C4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり5 μ mである電池C15を作製した。

電池C16

フィラーと第1結着剤との合計に占めるフィラーの含有率を、50重量%としたこと以外、電池C4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり5 μ mである電池C16を作製した。

電池C17

フィラーと第1結着剤との合計に占めるフィラーの含有率を、70重量%としたこと以外、電池C4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり5 μ mである電池C17を作製した。

電池C18

フィラーと第1結着剤との合計に占めるフィラーの含有率を、90重量%としたこと以外、電池C4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり5 μ mである電池C18を作製した。

電池C19

フィラーと第1結着剤との合計に占めるフィラーの含有率を、95重量%としたこと以外、電池C4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり5 μ mである電池C19を作製した。

電池C20

フィラーと第1結着剤との合計に占めるフィラーの含有率を、99重

量%としたこと以外、電池C 4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\mu\text{m}$ である電池C 2 0を作製した。

電池D 3

第1結着剤として、BM-720Hの代わりに、水溶性のCMCを用いて多孔膜の原料ペーストを調製し、それを用いたこと以外、電池D 4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\mu\text{m}$ である電池D 3を作製した。なお、第1結着剤としてCMCを用いたことから、電池D 3においては、原料ペーストの分散媒として、NMPの代わりに水を用いた。CMCは、結晶融点を有さず、非結晶性であり、分解開始温度は 245°C であった。

電池D 4

第1結着剤として、BM-720Hの代わりに、非水溶性のPVDFを用いて多孔膜の原料ペーストを調製し、それを用いたこと以外、電池D 4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\mu\text{m}$ である電池D 4を作製した。PVDFの結晶融点および分解開始温度は、それぞれ 174°C および 360°C であった。

電池C 2 1

AKP50 ($0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ のメディアン径を有する α -アルミナ)の代わりに、同様のメディアン径を有するチタニア(酸化チタン)を用いたこと以外、電池C 4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\mu\text{m}$ である電池C 2 1を作製した。

チタニアには、富士チタン工業(株)製のTA300(アナターゼ型)を用いた。チタニアのBET比表面積は $8\text{m}^2/\text{g}$ 、チタニア表面の

pH = 8 であった。ポリエチレンビーズの耐熱性は 250℃未満であり、BET比表面積は $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ビーズ表面の pH = 6 であった。

電池 C 2 2

AKP 50 の代わりに、大日本インキ化学工業（株）製のリニア型 PPS（ポリフェニレンスルフィド、メディアン径 $0.5 \mu\text{m}$ ）を用いたこと以外、電池 C 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5 \mu\text{m}$ である電池 C 2 2 を作製した。PPS の表面の pH = 7.4 ~ 8 であり、BET比表面積は $7.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、PPS は 250℃以上の耐熱性を有する（融点 280℃）。

電池 C 2 3

AKP 50 の代わりに、住友化学工業（株）製の AA 2（アルミナ Z）を用いたこと以外、電池 C 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5 \mu\text{m}$ である電池 C 2 3 を作製した。ただし、AA 2 の表面の pH = 9 であり、BET比表面積は $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

電池 C 2 4

AKP 50 の代わりに、表面の pH = 8 であり、BET比表面積が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ のチタニア（チタニア Y）を用いたこと以外、電池 C 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜層の厚みが片面あたり $5 \mu\text{m}$ である電池 C 2 4 を作製した。

電池 C 2 5

AKP 50 の代わりに、住友化学工業（株）製の AA 2（アルミナ

Y) を用いたこと以外、電池 C 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜層の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 C 2 5 を作製した。AA 2 の表面の $\text{pH}=9$ であり、BET 比表面積は $0.9\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。

電池 C 2 6

AKP 5 0 の代わりに、表面の $\text{pH}=8$ であり、BET 比表面積が $0.9\ \text{m}^2/\text{g}$ のチタニア（チタニア X）を用いたこと以外、電池 C 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜層の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 C 2 6 を作製した。

電池 D 5

AKP 5 0 の代わりに、架橋型 PPS（ポリフェニレンスルフィド、メディアン径 $0.5\ \mu\text{m}$ ）を用いたこと以外、電池 C 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 D 5 を作製した。架橋型 PPS の BET 比表面積は、上記と同じく $7.4\ \text{m}^2/\text{g}$ であり、表面の $\text{pH}=6$ であった。

電池 D 6

AKP 5 0 の代わりに、シリカ粉を用いたこと以外、電池 C 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 D 6 を作製した。シリカ粉には、旭硝子（株）製のサンスフェア NP 3 0 を用いた。シリカ粉の BET 比表面積は $40\ \text{m}^2/\text{g}$ 、シリカ粉の表面の $\text{pH}=6$ であった。

電池 D 7

AKP 50の代わりに、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 、表面の $\text{pH}=6$ のアルミナ（アルミナX）を用いた。また、負極の作製において、結着剤BとしてのBM 400 Bと増粘剤としてのCMCの代わりに、人造黒鉛に対して8重量%のPVDFを用いた。ここで、PVDFには、正極の結着剤として用いたPVDF # 1320を用いた。以上の他は、電池C 4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\text{ }\mu\text{m}$ である電池D 7を作製した。

多孔膜の構成を表5にまとめて示す。また、シート状セパレータの厚みと負極に用いた第2結着剤の種類を表6にまとめて示す。

表 5

電池 No.	多孔膜						
	接着箇所	膜厚 (μm)	フィラー		第 1 結着剤		
			種類	含有率 (重量%)	種類	結晶融点 ($^{\circ}\text{C}$)	分解開始 温度($^{\circ}\text{C}$)
C1	正極	5	AKP50	97	BM720H	なし	320
C2	負極	0.5	AKP50	97	BM720H	なし	320
C3	負極	1	AKP50	97	BM720H	なし	320
C4	負極	5	AKP50	97	BM720H	なし	320
C5	負極	10	AKP50	97	BM720H	なし	320
C6	負極	15	AKP50	97	BM720H	なし	320
C7	負極	20	AKP50	97	BM720H	なし	320
C8	負極	30	AKP50	97	BM720H	なし	320
C9	負極	5	AKP50	97	BM720H	なし	320
C10	負極	5	AKP50	97	BM720H	なし	320
C11	負極	5	AKP50	97	BM720H	なし	320
C12	負極	5	AKP50	97	BM720H	なし	320
C13	負極	5	AKP50	97	BM720H	なし	320
C14	負極	5	AKP50	97	BM720H	なし	320
C15	負極	5	AKP50	50	BM720H	なし	320
C16	負極	5	AKP50	70	BM720H	なし	320
C17	負極	5	AKP50	90	BM720H	なし	320
C18	負極	5	AKP50	95	BM720H	なし	320
C19	負極	5	AKP50	99	BM720H	なし	320
C20	負極	5	AKP50	30	BM720H	なし	320
C21	負極	5	TA300	97	BM720H	なし	320
C22	負極	5	塩基性 PPS	97	BM720H	なし	320
C23	負極	5	アルミナ Z	97	BM720H	なし	320
C24	負極	5	チタニア Y	97	BM720H	なし	320
C25	負極	5	アルミナ Y	97	BM720H	なし	320
C26	負極	5	チタニア X	97	BM720H	なし	320
D1	なし	-	-	-	-	-	-
D2	セパレータ	5	AKP50	97	BM720H	なし	320
D3	負極	5	AKP50	97	CMC	なし	245
D4	負極	5	AKP50	97	PVDF	174	360
D5	負極	5	酸性 PPS	97	BM720H	なし	320
D6	負極	5	シリカ	97	BM720H	なし	320
D7	負極	5	アルミナ X	97	BM720H	なし	320

表 6

電池 No.	セパレータ 厚み (μm)	負極 結着剤	多孔膜		負極外観
			密着性	柔軟性 (不良数)	
C1	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C2	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C3	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C4	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C5	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C6	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C7	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C8	20	BM400B+CMC	OK	1	変化なし
C9	8	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C10	10	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C11	15	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C12	25	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C13	30	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C14	40	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C15	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C16	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C17	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C18	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C19	20	BM400B+CMC	OK	1	変化なし
C20	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C21	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C22	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C23	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C24	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
C25	20	BM400B+CMC	OK	1	変化なし
C26	20	BM400B+CMC	OK	1	変化なし
D1	20	BM400B+CMC	—	—	変化なし
D2	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
D3	20	BM400B+CMC	OK	8	変化あり
D4	20	BM400B+CMC	OK	5	変化なし
D5	20	BM400B+CMC	OK	3	変化なし
D6	20	BM400B+CMC	OK	4	変化なし
D7	20	PVDF	OK	2	変化なし

(評価)

上記で作製した多孔膜および完成したリチウムイオン二次電池について、実施例 2 と同様の要領で、多孔膜の密着性、負極外観、多孔膜の柔

軟性、電池設計容量、電池の充放電特性、釘刺し安全性を評価した。結果を表 6 ～ 7 に記す。

表 7

電池 No.	電池							
	設計 容量 (mAh)	充放電特性			釘刺し安全性			
		充電 (mAh)	400mAh 放電 (mAh)	4000mAh 放電 (mAh)	釘速度 5mm/s		釘速度 180mm/s	
					到達温度		到達温度	
					1 秒後 (°C)	90 秒後 (°C)	1 秒後 (°C)	90 秒後 (°C)
C1	1944	1941	1938	1819	72	91	70	88
C2	2008	2010	2006	1879	76	89	69	93
C3	2001	1999	1996	1881	71	92	74	94
C4	1943	1941	1939	1821	74	94	72	89
C5	1872	1875	1874	1759	68	88	76	90
C6	1801	1799	1796	1688	69	96	69	96
C7	1729	1730	1728	1622	77	90	70	91
C8	1584	1581	1574	1386	73	94	75	96
C9	2126	2124	2119	1989	72	91	73	94
C10	2094	2090	2086	1962	70	97	74	87
C11	2014	2016	2012	1902	65	93	72	95
C12	1873	1874	1870	1760	74	96	71	90
C13	1800	1797	1792	1679	71	89	73	94
C14	1656	1653	1649	1488	70	87	71	90
C15	2016	1988	1961	1737	66	88	69	91
C16	2015	1999	1989	1811	70	96	72	89
C17	2017	2019	2015	1893	70	94	68	89
C18	2014	2015	2009	1883	73	91	73	88
C19	2015	2015	2010	1886	69	88	74	92
C20	2017	1848	1822	1472	71	95	73	94
C21	2014	2012	2005	1880	72	90	71	93
C22	2014	2010	2002	1874	71	89	69	88
C23	1944	1940	1938	1822	75	93	73	91
C24	1944	1941	1937	1819	75	95	74	91
C25	1942	1923	1889	1769	78	97	75	95
C26	1939	1919	1881	1762	77	98	74	96
D1	2015	2014	2003	1888	146	-	138	-
D2	1944	1939	1935	1812	81	151	69	93
D3	2012	2014	2004	1880	88	146	76	100
D4	2015	2016	2011	1896	78	141	73	94
D5	2013	1837	1811	1789	83	149	82	147
D6	2014	1796	1746	1704	87	154	88	151
D7	2016	1961	1958	1819	70	93	69	90

(結果考察)

まず、多孔膜が存在しない電池D 1では、釘刺し速度の如何に関わらず、1秒後の発熱が顕著である。これに対し、多孔膜を正極または負極上に形成した電池C 1およびC 2では、釘刺し後の発熱が大幅に抑制されている。全ての釘刺し試験後の電池を分解して調べたところ、全ての電池においてシート状セパレータが広範囲に及んで熔融していた。ただし、電池C 1およびC 2については、多孔膜がその原形を留めていた。

一方、多孔膜をシート状セパレータ上に形成した電池D 2では、釘刺し速度が遅い場合に発熱が促進されていることがわかる。電池D 2の電池を分解して調べたところ、前述したセパレータの熔融に伴い、多孔膜も変形していることが確認できた。

多孔膜の厚みについては、多孔膜の厚みが大きすぎる電池C 8では、極板群を構成する極板の長さが短くなることから、設計容量が低下しており、高率放電での容量が低下している。

シート状セパレータの厚みが大きすぎる電池C 14では、極板群を構成する極板の長さが短くなることから、設計容量が大幅に低下しており、高率放電での容量が低下している。

次に、フィラーと第1結着剤との合計に占めるフィラーの含有率が少ない(結着剤が多い)電池C 20では、高率放電での容量の低下が見られる。これは、第1結着剤が過剰なため、フィラー粒子の隙間が十分に確保できなくなり、多孔膜のイオン導電性が低下したためと考えられる。

多孔膜中の第1結着剤として、CMCを用いた電池D 3およびP V D Fを用いた電池D 4では、釘刺し速度を減じたときに、発熱を抑止することができていない。これらの電池を分解して調べたところ、セパレータのみならず、多孔膜も変形していることが確認できた。

また、結着剤がゴム弾性を有する電池C 4では、捲回後の多孔膜は形

状を十分に保持しており、不良なしとなっているが、電池 D 3 および D 4 では、多孔膜の柔軟性の評価が芳しくない結果を示している。さらに、電池 D 3 では、多孔膜の形成後に、負極の変形による外観不良が見られた。これは前述のように、負極中の増粘剤が、乾燥前の多孔膜中に含まれる水により、膨潤した結果であると考えられる。

また、フィラーとして、アルミナに代えてチタニアを用いた電池 C 2 1 では、チタニアがアルミナとほぼ同様の諸機能を果たすことが確認できた。

次に、電池 D 7 に示すように、負極の第 2 結着剤に P V D F を用いると、第 2 結着剤の含有量が多くならざるを得ず、負極のリチウムイオン受入れ性が低下し、充電容量が漸減した。また、P V D F の性質に由来して、負極板が硬くなった。

また、電池作製時の電解液の注液速度も、電池 C 2 3 よりも、電池 C 2 5の方が遅く、1.6 倍の時間を要した。また、電池 C 2 4 よりも、電池 C 2 6 の注液速度の方が遅く、1.4 倍の時間を要した。一方、電池 C 4 と電池 C 2 3 とでは、注液速度がそれほど変わらず、電池 C 2 1 と電池 C 2 4 とでも、注液速度はそれほど変わらなかった。以上より、電解液の注液の容易さは、フィラーの B E T 比表面積 $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ を境に、大きく変化することがわかった。すなわち、フィラーの B E T 比表面積は、 $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが生産性の点からも好ましいことがわかる。

実施例 4

電池 E 1

(a) 多孔膜の原料ペーストの調製

篩いにかけて最大粒径が $0.1 \mu\text{m}$ となるように分級したアナターゼ

型の酸化チタン粉末（メディアン径 $0.09\mu\text{m}$ ）を 970g と、日本ゼオン（株）製のBM-720H（第1結着剤としてのアクリロニトリル単位を含むゴムを8重量%含むNMP溶液） 375g と、適量のNMPとを、双腕式練合機にて攪拌し、多孔膜の原料ペーストを調製した。

以下に、本実施例で用いた酸化チタン粉末の物性を示す。

〈1〉表面の塩基性： $\text{pH}=8$

〈2〉耐熱性： 800°C 以上

〈3〉粒径：最大粒径 $0.1\mu\text{m}$

（b）正極の作製

コバルト酸リチウム 3kg と、結着剤としての呉羽化学（株）製のPVDF#1320（PVDFを12重量%含むN-メチル-2-ピロリドン（NMP）溶液） 1kg と、導電剤としてのアセチレンブラック 90g と、適量のNMPとを、双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤ペーストを調製した。このペーストを $15\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔に塗布し、乾燥後圧延して、正極合剤層を形成した。この際、アルミニウム箔および合剤層からなる極板の厚みを $160\mu\text{m}$ に制御した。その後、円筒型電池（品番18650）の缶状電池ケースに挿入可能な幅に極板をスリットし、正極フープを得た。

（c）負極の作製

人造黒鉛 3kg と、日本ゼオン（株）製のBM-400B（第2結着剤としてのスチレン-ブタジエン共重合体（ゴム粒子）を40重量%含む水性分散液） 75g と、増粘剤としてのCMC 30g と、適量の水とを、双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤ペーストを調製した。このペーストを $10\mu\text{m}$ 厚の銅箔に塗布し、乾燥後圧延して、負極合剤層を形成した。この際、銅箔および合剤層からなる極板の厚みを $180\mu\text{m}$ に制御した。その後、円筒型電池（品番18650）の缶状電池ケースに挿

入可能な幅に極板をスリットし、負極フープを得た。

(d) 多孔膜の形成

多孔膜の原料ペーストを、正極フープの両面に塗布し、乾燥して、正極の表面に接着された片面あたりの厚さが $5\ \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。

(e) 電解液の調製

エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とメチルエチルカーボネート (MEC) とを体積比 2 : 3 : 3 で含む混合溶媒に、 LiPF_6 を $1\ \text{mol/L}$ の濃度で溶解し、さらにビニレンカーボネート (VC) を 3 重量% 添加して、電解液を調製した。

(f) 電池の作製

上述の正極と負極とを、それぞれ所定の長さで切断し、厚さ $20\ \mu\text{m}$ のポリエチレン製の微多孔フィルムからなるシート状セパレータを介して捲回し、電池ケース内に挿入した。次いで、上記の電解液を $5.5\ \text{g}$ 秤量して、電池ケース内に注液し、ケースの開口部を封口した。こうして、円筒型 (18650) のリチウムイオン二次電池 E1 を作製した。

電池 F 1

正極フープの両面に多孔膜を形成しなかったこと以外、電池 E1 と同様にして、電池 F1 を作製した。

電池 F 2

多孔膜の原料ペーストを、シート状セパレータの両面に塗布し、乾燥して、セパレータの表面に接着された片面あたりの厚さ $5\ \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有するセパレータを用いこと以外、電池 F1 と同様にして、電池 F2 を作製した。

電池 E 2

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $0.5 \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 F 1 と同様にして、電池 E 2 を作製した。

電池 E 3

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $1 \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 F 1 と同様にして、電池 E 3 を作製した。

電池 E 4

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $5 \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 F 1 と同様にして、電池 E 4 を作製した。

電池 E 5

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $10 \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 F 1 と同様にして、電池 E 5 を作製した。

電池 E 6

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負

極の表面に接着された片面あたりの厚さが $15\ \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 F 1 と同様に、電池 E 6 を作製した。

電池 E 7

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $20\ \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 F 1 と同様に、電池 E 7 を作製した。

電池 E 8

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが $30\ \mu\text{m}$ の多孔膜を形成した。こうして得られた多孔膜を有する負極を用いたこと以外、電池 F 1 と同様に、電池 E 8 を作製した。

電池 E 9

シート状セパレータの厚みを、 $8\ \mu\text{m}$ としたこと以外、電池 E 4 と同様に、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 E 9 を作製した。

電池 E 10

シート状セパレータの厚みを、 $10\ \mu\text{m}$ としたこと以外、電池 E 4 と同様に、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 E 10 を作製した。

電池 E 1 1

シート状セパレータの厚みを、 $15\text{ }\mu\text{m}$ としたこと以外、電池 E 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\text{ }\mu\text{m}$ である電池 E 1 1 を作製した。

電池 E 1 2

シート状セパレータの厚みを、 $25\text{ }\mu\text{m}$ としたこと以外、電池 E 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\text{ }\mu\text{m}$ である電池 E 1 2 を作製した。

電池 E 1 3

シート状セパレータの厚みを、 $30\text{ }\mu\text{m}$ としたこと以外、電池 E 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\text{ }\mu\text{m}$ である電池 E 1 3 を作製した。

電池 E 1 4

シート状セパレータの厚みを、 $40\text{ }\mu\text{m}$ としたこと以外、電池 E 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\text{ }\mu\text{m}$ である電池 E 1 4 を作製した。

電池 E 1 5

酸化チタン粉末と結着剤との合計に占める酸化チタン粉末の含有率を、 $30\text{ 重量}\%$ としたこと以外、電池 E 4 と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\text{ }\mu\text{m}$ である電池 E 1 5 を作製した。

電池 E 1 6

酸化チタン粉末と結着剤との合計に占める酸化チタン粉末の含有率を、50重量%としたこと以外、電池E4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり5 μ mである電池E16を作製した。

電池E17

酸化チタン粉末と結着剤との合計に占める酸化チタン粉末の含有率を、70重量%としたこと以外、電池E4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり5 μ mである電池E17を作製した。

電池E18

酸化チタン粉末と結着剤との合計に占める酸化チタン粉末の含有率を、90重量%としたこと以外、電池E4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり5 μ mである電池E18を作製した。

電池E19

酸化チタン粉末と結着剤との合計に占める酸化チタン粉末の含有率を、95重量%としたこと以外、電池E4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり5 μ mである電池E19を作製した。

電池E20

酸化チタン粉末と結着剤との合計に占める酸化チタン粉末の含有率を、99重量%としたこと以外、電池E4と同様にして、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり5 μ mである電池E20を作製した。

電池F3

結着剤として、BM-720Hの代わりに、水溶性のCMCを用いて

多孔膜の原料ペーストを調製し、それを用いたこと以外、電池 E 4 と同様に、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 F 3 を作製した。なお、ここでは原料ペーストの分散媒として、NMP の代わりに水を用いた。

電池 F 4

結着剤として、BM-720H の代わりに、非水溶性の PVDF（結晶融点 174°C ）を用いて多孔膜の原料ペーストを調製し、それを用いたこと以外、電池 E 4 と同様に、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 F 4 を作製した。

電池 F 5

メディアン径 $0.09\ \mu\text{m}$ の酸化チタン粉末の代わりに、メディアン径 $0.3\ \mu\text{m}$ の α -アルミナを用いたこと以外、電池 E 4 と同様に、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 F 5 を作製した。 α -アルミナには、住友化学工業（株）製の AKP 50（表面の $\text{pH}=9$ 、BET 比表面積：約 $10\ \text{m}^2/\text{g}$ 、耐熱性： 250°C 以上）を用いた。

電池 F 6

負極の作製において、第 2 結着剤としての BM 400B と増粘剤としての CMC の代わりに、人造黒鉛に対して 8 重量%の PVDF を用い、負極ペーストの分散媒には NMP を用いた。ここで、PVDF には、正極の結着剤として用いた PVDF # 1320 を用いた。以上の他は、電池 E 4 と同様に、負極の表面に接着された多孔膜の厚みが片面あたり $5\ \mu\text{m}$ である電池 F 6 を作製した。

多孔膜の構成を表 8 にまとめて示す。また、シート状セパレータの厚みと負極に用いた第 2 結着剤の種類を表 9 にまとめて示す。

表 8

電池 No.	多孔膜						
	接着箇所	膜厚 (μm)	フィラー		第 1 結着剤		
			種類	含有率 (重量%)	種類	結晶融点 ($^{\circ}\text{C}$)	分解開始 温度($^{\circ}\text{C}$)
E1	正極	5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
E2	負極	0.5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
E3	負極	1	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
E4	負極	5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
E5	負極	10	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
E6	負極	15	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
E7	負極	20	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
E8	負極	30	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
E9	負極	5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
E10	負極	5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
E11	負極	5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
E12	負極	5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
E13	負極	5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
E14	負極	5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
E15	負極	5	酸化チタン	30	BM720H	なし	320
E16	負極	5	酸化チタン	50	BM720H	なし	320
E17	負極	5	酸化チタン	70	BM720H	なし	320
E18	負極	5	酸化チタン	90	BM720H	なし	320
E19	負極	5	酸化チタン	95	BM720H	なし	320
E20	負極	5	酸化チタン	99	BM720H	なし	320
F1	なし	-	-	-	-	-	-
F2	セパレータ	5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320
F3	負極	5	酸化チタン	97	CMC	なし	245
F4	負極	5	酸化チタン	97	PVDF	174	360
F5	負極	5	α -アルミナ	97	BM720H	なし	320
F6	負極	5	酸化チタン	97	BM720H	なし	320

表 9

電池 No.	セパレータ 厚み (μm)	負極 結着剤	多孔膜		負極外観
			密着性	柔軟性 (不良数)	
E1	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
E2	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
E3	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
E4	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
E5	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
E6	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
E7	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
E8	20	BM400B+CMC	OK	1	変化なし
E9	8	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
E10	10	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
E11	15	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
E12	25	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
E13	30	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
E14	40	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
E15	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
E16	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
E17	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
E18	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
E19	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
E20	20	BM400B+CMC	OK	1	変化なし
F1	20	BM400B+CMC	-	-	変化なし
F2	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
F3	20	BM400B+CMC	OK	8	変化あり
F4	20	BM400B+CMC	OK	5	変化なし
F5	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし
F6	20	PVDF	OK	2	変化なし

(評価)

上記で作製した多孔膜および完成したリチウムイオン二次電池について、実施例 2 と同様の要領で、多孔膜の密着性、負極外観、多孔膜の柔軟性、電池設計容量、電池の充放電特性、釘刺し安全性を評価した。結果を表 9 ～ 10 に記す。

表 1 0

電池 No.	電池							
	設計 容量 (mAh)	充放電特性			釘刺し安全性			
		充電 (mAh)	400mAh 放電 (mAh)	4000mAh 放電 (mAh)	釘速度 5mm/s		釘速度 180mm/s	
					到達温度		到達温度	
					1 秒後 (°C)	90 秒後 (°C)	1 秒後 (°C)	90 秒後 (°C)
E1	1944	1941	1939	1822	72	90	68	87
E2	2008	2010	2007	1879	76	89	69	93
E3	2001	1999	1997	1883	71	91	74	94
E4	1943	1941	1939	1823	74	92	72	89
E5	1872	1875	1874	1764	68	88	76	90
E6	1801	1799	1796	1691	69	94	68	96
E7	1729	1730	1728	1622	77	89	70	91
E8	1584	1581	1576	1386	73	94	75	96
E9	2126	2124	2119	1989	72	91	73	94
E10	2094	2090	2086	1964	70	96	72	87
E11	2014	2016	2012	1904	65	93	72	94
E12	1873	1874	1870	1764	74	94	71	90
E13	1800	1797	1793	1679	71	89	73	94
E14	1656	1653	1649	1486	68	87	71	90
E15	2017	1848	1822	1472	71	95	73	91
E16	2016	1988	1961	1737	65	88	69	91
E17	2015	1999	1989	1812	70	94	72	89
E18	2017	2019	2015	1894	70	93	68	88
E19	2014	2015	2009	1884	73	91	73	88
E20	2015	2015	2011	1888	69	88	74	92
F1	2015	2014	2003	1888	146	—	138	—
F2	1944	1939	1935	1812	81	151	69	93
F3	2012	2014	2004	1881	88	147	76	101
F4	2015	2016	2011	1897	76	141	73	94
F5	1943	1941	1939	1821	74	94	72	89
F6	1944	1911	1889	1759	70	93	69	90

(結果考察)

多孔膜が存在しない電池 F 1 では、釘刺し速度の如何に関わらず、1 秒後の発熱が顕著である。これに対し、多孔膜を正極または負極上に形成した電池 E 1 および E 2 では、釘刺し後の発熱が大幅に抑制されている。全ての釘刺し試験後の電池を分解して調べたところ、全ての電池に、

においてシート状セパレータが広範囲に及んで熔融していた。ただし、電池 E 1 および E 2 については、多孔膜がその原形を留めていた。

一方、多孔膜をセパレータ上に形成した電池 F 2 では、釘刺し速度が遅い場合に発熱が促進されていることがわかる。電池 F 2 の電池を分解して調べたところ、前述したセパレータの熔融に伴い、多孔膜も変形していることが確認できた。

多孔膜の厚みについては、多孔膜の厚みが大きすぎる電池 E 8 では、極板群を構成する極板の長さが短くなることから、設計容量が低下しており、高率放電での容量が低下している。

セパレータの厚みが大きすぎる電池 E 1 4 では、極板群を構成する極板の長さが短くなることから、設計容量が大幅に低下しており、高率放電での容量が低下している。

次に、酸化チタン粉末と結着剤との合計に占める酸化チタン粉末の含有率が少ない（結着剤が多い）電池 E 1 5 では、高率放電での容量の低下が見られる。これは、結着剤が過剰なため、酸化チタン粒子の隙間が十分に確保できなくなり、多孔膜のイオン導電性が低下したためと考えられる。ただし、酸化チタン粉末の含有率が多すぎると、結着剤の含有率が少なくなり、多孔膜の脱落や欠けが発生し易くなると考えられる。

多孔膜中の結着剤として、CMCを用いた電池 F 3 およびPVDFを用いた電池 F 4 では、釘刺し速度を減じたときに、発熱を抑止することができていない。これらの電池を分解して調べたところ、セパレータのみならず、多孔膜も変形していることが確認できた。

電池 F 3 では、多孔膜の形成後に、負極の変形による外観不良が見られた。これは前述のように、負極中の増粘剤が、乾燥前の多孔膜中に含まれる水により、膨潤した結果であると考えられる。

また、酸化チタン粉末に代えて、 α -アルミナを用いた電池 F 5 では、

酸化チタンが α -アルミナとほぼ同様の諸機能を果たすことが確認できた。しかしながら、 α -アルミナを用いる場合には、多孔膜を薄くするほど、電池特性の特性にばらつきが見られた。従って、多孔膜を薄く形成する場合には、 α -アルミナよりも、酸化チタンを用いる方が好ましいと言える。

α -アルミナを用いた多孔膜が薄くなるほど電池特性の特性にばらつきが見られた理由は、 α -アルミナでは $0.1\ \mu\text{m}$ ($100\ \text{nm}$)以下の孔径を有する空隙を均一に形成することができないためと考えられる。このことは、 α -アルミナを用いた多孔膜の場合、ある程度の厚さが必要となることを意味する。

電池 F 6 に示すように、負極において第 2 結着剤として P V D F を用いても、安全性の確保は可能である。しかしながら、第 2 結着剤の含有量が多くならざるを得ず、負極のリチウムイオン受入れ性が低下し、充電容量が漸減した。

実施例 5

電池 G 1

(a) 多孔膜の原料ペーストの調製

メディアン径 $0.3\ \mu\text{m}$ のアルミナ $970\ \text{g}$ と、日本ゼオン（株）製の B M - 7 2 0 H（第 1 結着剤としてのポリアクリロニトリル基を含むゴムを 8 重量%含む N M P 溶液） $375\ \text{g}$ と、適量の N M P とを、双腕式練合機にて攪拌し、B 型粘度計による $20\ \text{rpm}$ の粘度（測定温度 25°C ）が $48\ \text{ps}$ の多孔膜の原料ペーストを調製した。

(b) 正極の作製

コバルト酸リチウム $3\ \text{kg}$ と、結着剤としての呉羽化学（株）製の P V D F # 1 3 2 0（P V D F を 12 重量%含む N M P 溶液） $1\ \text{kg}$ と、

アセチレンブラック 90 g と、適量の NMP とを、双腕式練合機にて攪拌し、正極合剤ペーストを調製した。このペーストを 15 μm 厚のアルミニウム箔に塗布し、乾燥後圧延して、正極合剤層を形成した。この際、アルミニウム箔および合剤層からなる極板の厚みを 160 μm に制御した。その後、円筒型電池（品番 18650）の缶状電池ケースに挿入可能な幅に極板をスリットし、正極フープを得た。

（c）負極の作製

人造黒鉛 2 kg と、気相成長炭素繊維（VGCF）1 kg と、日本ゼオン（株）製の BM-400B（第 2 結着剤としてのスチレン-ブタジエン共重合体（第 2 ゴム粒子）を 40 重量% 含む水性分散液）75 g と、水溶性高分子としての CMC 30 g と、適量の水とを、双腕式練合機にて攪拌し、負極合剤ペーストを調製した。このペーストを 10 μm 厚の銅箔に塗布し、乾燥後圧延して、負極合剤層を形成した。この際、銅箔および合剤層からなる極板の厚みを 180 μm に制御した。その後、円筒型電池（品番 18650）の缶状電池ケースに挿入可能な幅に極板をスリットし、負極フープを得た。

（d）多孔膜の形成

多孔膜の原料ペーストを、負極フープの両面に塗布し、乾燥して、負極の表面に接着された片面あたりの厚さが 5 μm の種々の表面粗さを有する多孔膜を形成した。

（e）電解液の調製

非水電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比 1 : 1 : 1 の混合溶媒に、1 mol / リットルの濃度になるように六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を溶解したものをを用いた。また、混合溶媒に対して 3 体積% のビニレンカーボネートを非水電解液に添加した。

(f) 電池の作製

上述の正極と負極とを、それぞれ所定の長さで切断し、 $20\mu\text{m}$ 厚のポリエチレン製の微多孔フィルムからなるシート状セパレータを介して捲回し、電池ケース内に挿入した。次いで、上記の電解液を 5.5g 秤量して、電池ケース内に注液し、ケースの開口部を封口した。こうして、円筒型のリチウムイオン二次電池G1を作製した。

電池 G 2

多孔膜の原料ペーストの粘度を 92cp に制御したこと以外、電池G1と同様にして、電池G2を作製した。

電池 G 3

多孔膜の原料ペーストの粘度を 150cp に制御したこと以外、電池G1と同様にして、電池G3を作製した。

電池 G 4

多孔膜の原料ペーストの粘度を 182cp に制御したこと以外、電池G1と同様にして、電池G4を作製した。

電池 G 5

多孔膜の原料ペーストの粘度を 253cp に制御したこと以外、電池G1と同様にして、電池G5を作製した。

電池 H 1

負極フープの両面に多孔膜を形成しなかったこと以外、電池G1と同様にして、電池H1を作製した。

電池 H 2

多孔膜の原料ペーストの粘度を 17 c p に制御したこと以外、電池 G 1 と同様にして、電池 H 2 を作製した。

電池 H 3

多孔膜の原料ペーストの粘度を 443 c p に制御したこと以外、電池 G 1 と同様にして、電池 H 3 を作製した。

電池 G 6

電池 G 3 に用いたのと同じ原料ペーストを用いて、負極の両面に厚さ 0.3 μ m の多孔膜を形成したこと以外、電池 G 3 と同様にして、電池 G 6 を作製した。

電池 G 7

電池 G 3 に用いたのと同じ原料ペーストを用いて、負極の両面に厚さ 0.5 μ m の多孔膜を形成したこと以外、電池 G 3 と同様にして、電池 G 7 を作製した。

電池 G 8

電池 G 3 に用いたのと同じ原料ペーストを用いて、負極の両面に厚さ 1 μ m の多孔膜を形成したこと以外、電池 G 3 と同様にして、電池 G 8 を作製した。

電池 G 9

電池 G 3 に用いたのと同じ原料ペーストを用いて、負極の両面に厚さ

10 μm の多孔膜を形成したこと以外、電池G3と同様にして、電池G9を作製した。

電池G10

電池G3に用いたのと同じ原料ペーストを用いて、負極の両面に厚さ15 μm の多孔膜を形成したこと以外、電池G3と同様にして、電池G10を作製した。

電池G11

電池G3に用いたのと同じ原料ペーストを用いて、負極の両面に厚さ20 μm の多孔膜を形成したこと以外、電池G3と同様にして、電池G11を作製した。

電池G12

電池G3に用いたのと同じ原料ペーストを用いて、負極の両面に厚さ30 μm の多孔膜を形成したこと以外、電池G3と同様にして、電池G12を作製した。

電池G13

シート状セパレータの厚みを6 μm としたこと以外、電池G3と同様にして、電池G13を作製した。

電池G14

シート状セパレータの厚みを8 μm としたこと以外、電池G3と同様にして、電池G14を作製した。

電池 G 1 5

シート状セパレータの厚みを $10\ \mu\text{m}$ としたこと以外、電池 G 3 と同様にして、電池 G 1 5 を作製した。

電池 G 1 6

シート状セパレータの厚みを $15\ \mu\text{m}$ としたこと以外、電池 G 3 と同様にして、電池 G 1 6 を作製した。

電池 G 1 7

シート状セパレータの厚みを $25\ \mu\text{m}$ としたこと以外、電池 G 3 と同様にして、電池 G 1 7 を作製した。

電池 G 1 8

シート状セパレータの厚みを $30\ \mu\text{m}$ としたこと以外、電池 G 3 と同様にして、電池 G 1 8 を作製した。

電池 G 1 9

シート状セパレータの厚みを $40\ \mu\text{m}$ としたこと以外、電池 G 3 と同様にして、電池 G 1 9 を作製した。

電池 G 2 0

フィラーと第 1 結着剤との合計に占めるフィラーの含有率を 30 重量%とし、20 rpm 粘度が 150 ps の原料ペーストを調製し、それを用いたこと以外、電池 G 3 と同様にして、電池 G 2 0 を作製した。

電池 G 2 1

フィラーと第1結着剤との合計に占めるフィラーの含有率を50重量%とし、20rpm粘度が150psの原料ペーストを調製し、それを用いたこと以外、電池G3と同様にして、電池G21を作製した。

電池G22

フィラーと第1結着剤との合計に占めるフィラーの含有率を70重量%とし、20rpm粘度が150psの原料ペーストを調製し、それを用いたこと以外、電池G3と同様にして、電池G22を作製した。

電池G23

フィラーと第1結着剤との合計に占めるフィラーの含有率を90重量%とし、20rpm粘度が150psの原料ペーストを調製し、それを用いたこと以外、電池G3と同様にして、電池G23を作製した。

電池G24

フィラーと第1結着剤との合計に占めるフィラーの含有率を95重量%とし、20rpm粘度が150psの原料ペーストを調製し、それを用いたこと以外、電池G3と同様にして、電池G24を作製した。

電池G25

フィラーと第1結着剤との合計に占めるフィラーの含有率を99重量%とし、20rpm粘度が150psの原料ペーストを調製し、それを用いたこと以外、電池G3と同様にして、電池G25を作製した。

電池H4

フィラーと第1結着剤との合計に占めるフィラーの含有率を99.5

重量%とし、20 rpm 粘度が150 ps の原料ペーストを調製し、それを用いたこと以外、電池G3と同様にして、電池H4を作製した。

電池G26

結着剤としてBM-720Hの代わりに水溶性のCMCを用いて、20 rpm 粘度が150 ps の多孔膜の原料ペーストを調製し、それを用いたこと以外、電池G3と同様にして、電池G26を作製した。なお、ここでは原料ペーストの分散媒として、NMPの代わりに水を用いた。

電池G27

結着剤としてBM-720Hの代わりに非水溶性のPVDF（結晶融点174℃）を用いて、20 rpm 粘度が150 ps の多孔膜の原料ペーストを調製し、それを用いたこと以外、電池G3と同様にして、電池G27を作製した。

電池H5

フィラーとしてメディアン径0.3 μmのアルミナの代わりに、メディアン径0.3 μmのポリエチレンビーズを用い、20 rpm 粘度が150 ps の原料ペーストを調製し、それを用いたこと以外、電池G3と同様にして、電池H5を作製した。

電池G28

フィラーとしてメディアン径0.3 μmのアルミナの代わりに、メディアン径0.3 μmのチタニアを用い、20 rpm 粘度が150 ps の原料ペーストを調製し、それを用いたこと以外、電池G3と同様にして、電池G28を作製した。

電池 G 2 9

負極の作製において、第 2 結着剤としての BM 4 0 0 B と C M C の代わりに、負極活物質に対して 8 重量 % の P V D F を用いた。ここで、P V D F には、正極の結着剤として用いた P V D F # 1 3 2 0 を用いた。以上の他は、電池 G 3 と同様にして、電池 G 2 9 を作製した。

(評価)

多孔膜の構成を表 1 1 にまとめて示す。また、シート状セパレータの厚みと負極に用いた第 2 結着剤の種類を表 1 2 にまとめて示す。

表 1 1

電池 No.	多孔膜						
	ヘースト 粘度 (ps)	膜厚 (μm)	フィラー		第1 結着剤		
			種類	含有率 (重量%)	種類	結晶融点 ($^{\circ}\text{C}$)	分解開始 温度($^{\circ}\text{C}$)
G1	48	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
G2	92	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
G3	150	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
G4	182	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
G5	253	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
G6	150	0.3	アルミナ	97	BM720H	なし	320
G7	150	0.5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
G8	150	1	アルミナ	97	BM720H	なし	320
G9	150	10	アルミナ	97	BM720H	なし	320
G10	150	15	アルミナ	97	BM720H	なし	320
G11	150	20	アルミナ	97	BM720H	なし	320
G12	150	30	アルミナ	97	BM720H	なし	320
G13	150	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
G14	150	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
G15	150	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
G16	150	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
G17	150	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
G18	150	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
G19	150	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
G20	150	5	アルミナ	30	BM720H	なし	320
G21	150	5	アルミナ	50	BM720H	なし	320
G22	150	5	アルミナ	70	BM720H	なし	320
G23	150	5	アルミナ	90	BM720H	なし	320
G24	150	5	アルミナ	95	BM720H	なし	320
G25	150	5	アルミナ	99	BM720H	なし	320
G26	150	5	アルミナ	97	CMC	なし	245
G27	150	5	アルミナ	97	PVDF	174	360
G28	150	5	チタニア	97	BM720H	なし	320
G29	150	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
H1	-	-	-	-	-	-	-
H2	17	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
H3	443	5	アルミナ	97	BM720H	なし	320
H4	150	5	アルミナ	99.5	BM720H	なし	320
H5	150	5	PE ビーズ	97	BM720H	なし	320

表 1 2

電池 No.	セパレータ 厚み (μm)	負極 結着剤	多孔膜		負極外観 変化なし	表面粗さ (μm)	
			密着性	柔軟性 (不良数)		負極	多孔膜
G1	20	BM400B+CMC	OK	1	変化なし	2.43	1.77
G2	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	0.83
G3	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	0.55
G4	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	0.96
G5	20	BM400B+CMC	OK	1	変化なし	2.43	1.84
G6	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	2.21
G7	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	2.05
G8	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	1.31
G9	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	0.46
G10	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	0.40
G11	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	0.35
G12	20	BM400B+CMC	OK	1	変化なし	2.43	0.41
G13	6	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	0.55
G14	8	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	0.55
G15	10	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	0.55
G16	15	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	0.55
G17	25	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	0.55
G18	30	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	0.55
G19	40	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	0.55
G20	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	0.81
G21	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	0.62
G22	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	0.60
G23	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	0.48
G24	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	0.43
G25	20	BM400B+CMC	OK	1	変化あり	2.43	0.71
G26	20	BM400B+CMC	OK	4	変化なし	2.43	0.57
G27	20	BM400B+CMC	OK	3	変化なし	2.43	0.36
G28	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	0.60
G29	20	PVDF	OK	2	変化なし	2.28	0.52
H1	20	BM400B+CMC	-	6	変化なし	2.43	-
H2	20	BM400B+CMC	OK	7	変化なし	2.43	2.57
H3	20	BM400B+CMC	OK	6	-	2.43	3.61
H4	20	BM400B+CMC	NG	-	変化なし	2.43	0.48
H5	20	BM400B+CMC	OK	0	変化なし	2.43	0.61

(評価)

[表面粗さ]

多孔膜を塗布する前の負極表面の表面粗さと、その上に形成された乾燥後の多孔膜の表面粗さを、非接触式の表面粗さ測定器でそれぞれ測定

し、平均粗さ R_a を求めた。結果を表 12 に示す。

また、上記で作製した多孔膜および完成したリチウムイオン二次電池について、実施例 2 と同様の要領で、多孔膜の密着性、負極外観、多孔膜の柔軟性、電池設計容量、電池の充放電特性、釘刺し安全性を評価した。結果を表 12 ～ 13 に記す。

表 1 3

電池 No.	電池							
	設計 容量 (mAh)	充放電特性			釘刺し安全性			
		充電 (mAh)	400mAh 放電 (mAh)	4000mAh 放電 (mAh)	釘速度 5mm/s		釘速度 180mm/s	
					到達温度		到達温度	
					1 秒後 (℃)	90 秒後 (℃)	1 秒後 (℃)	90 秒後 (℃)
G1	1940	1933	1931	1829	75	89	76	91
G2	1936	1932	1930	1832	77	93	68	88
G3	1941	1940	1936	1847	74	94	69	97
G4	1945	1941	1940	1842	72	92	77	94
G5	1939	1933	1931	1839	71	86	68	89
G6	2010	2011	2008	1887	68	123	68	89
G7	2011	2010	2006	1899	73	88	71	94
G8	2012	1999	1996	1901	70	89	74	93
G9	1875	1875	1874	1779	68	94	72	90
G10	1806	1799	1796	1708	71	95	73	87
G11	1735	1730	1728	1642	69	94	77	91
G12	1584	1581	1574	1386	71	96	72	88
G13	2157	2151	2146	2010	72	131	76	109
G14	2131	2124	2119	1989	73	87	71	90
G15	2093	2090	2086	1962	71	87	69	90
G16	2016	2016	2012	1902	68	95	67	88
G17	1874	1874	1870	1760	69	94	70	97
G18	1799	1797	1792	1679	72	88	68	88
G19	1656	1653	1649	1488	74	89	72	84
G20	1939	1938	1936	1491	73	91	71	85
G21	2014	1988	1961	1737	68	95	75	96
G22	2015	1999	1989	1811	68	97	77	94
G23	2015	2019	2015	1893	73	95	66	97
G24	2015	2015	2009	1883	76	93	79	97
G25	2017	2015	2010	1886	68	85	68	90
G26	1941	1939	1938	1809	87	122	85	99
G27	1943	1940	1939	1820	75	130	74	97
G28	2016	2012	2005	1880	71	95	73	89
G29	2014	1961	1958	1788	72	91	77	96
H1	2014	2014	2003	1888	145	-	145	-
H2	1944	1939	1936	1818	77	147	74	93
H3	1938	1937	1931	1819	73	143	71	93
H4	-	-	-	-	-	-	-	-
H5	1944	1943	1939	1822	149	-	139	-

(結果考察)

多孔膜が存在しない電池 H 1 では、釘刺し速度の如何に関わらず、1

秒後の発熱が顕著である。これに対し、多孔膜を負極上に形成した電池 G 3 では、釘刺し後の発熱が大幅に抑制されている。全ての釘刺し試験後の電池を分解して調べたところ、全ての電池においてシート状セパレータが広範囲に及んで熔融していた。ただし、電池 G 3 については、多孔膜がその原形を留めていた。

多孔膜の厚みについては、多孔膜の厚みが大きすぎる電池 G 1 2 では、極板群を構成する極板の長さが短くなることから、設計容量が低下しており、高率放電での容量が低下している。

セパレータの厚みが大きすぎる電池 G 1 9 では、極板群を構成する極板の長さが短くなることから、設計容量が大幅に低下しており、高率放電での容量が低下している。

次に、フィラーと第 1 結着剤との合計に占めるフィラーの含有率が少ない（結着剤が多い）電池 G 2 0 では、高率放電での容量の低下が見られる。これは、第 1 結着剤が過剰なため、フィラー粒子の隙間が十分に確保できなくなり、多孔膜のイオン導電性が低下したためと考えられる。逆に結着剤が少な過ぎる電池 H 4 では、結着効果が不十分なため、多孔膜の脱落や欠けが頻発した。

多孔膜中の第 1 結着剤として、CMC を用いた電池 G 2 6 および P V D F を用いた電池 G 2 7 では、釘刺し速度を減じたときに、発熱を抑止することができていない。これらの電池を分解して調べたところ、セパレータのみならず、多孔膜も変形していることが確認できた。

また、結着剤がゴム弾性を有する電池 G 3 では、捲回後の多孔膜は形状を十分に保持しており、不良なしとなっているが、電池 G 2 6 および G 2 7 では、多孔膜の柔軟性の評価が芳しくない結果を示している。さらに、電池 G 2 6 では、多孔膜の形成後に、負極の変形による外観不良が見られた。

また、フィラーとして、アルミナに代えてチタニアを用いた電池 G 2 8 では、チタニアがアルミナとほぼ同様の諸機能を果たすことが確認できた。一方、ポリエチレンビーズ（P E ビーズ）を用いた電池 H 5 の場合、釘刺し安全性については、多孔膜がない電池 H 1 と同等レベルであった。

次に、第 2 結着剤として P V D F を用いた電池 G 2 9 では、負極中の結着剤の含有量が多くならざるを得ず、負極のリチウムイオン受入れ性が低下し、充電容量が漸減した。また、P V D F の性質に由来して、負極板が硬くなり、多孔膜の柔軟性を活かすことができなかった。

続いて、多孔膜の表面粗さについて記す。

本実施例に用いた負極は全て、導電性の向上を狙って V G C F を多量に含んでいるため、負極の表面粗さが大きくなっている。このような負極は、捲回構成時の摩擦により、容易に合剤の脱落を生じる。ところが多孔膜の原料ペーストの粘度を適正範囲に制御した電池の場合、平滑な多孔膜が負極上に配置されている。そのため、合剤脱落による歩留低下は抑制されている。電池 G 1 ～ G 2 8 では、極板の表面粗さよりも多孔膜の表面粗さの方が小さく規制されている。

一方、負極上に塗布する多孔膜の原料ペーストの粘度が過小であった電池 H 2 では、合剤脱落を回避できていない。これは、原料ペーストの流れやすさゆえに、負極表面の凹凸が多孔膜で緩和されないためである。また、原料ペースト粘度が過大であった電池 H 3 では、多孔膜の表面粗さが増大している。これは、原料ペーストの流れにくさゆえに、負極表面の凹凸に原料ペーストが引っかかるためである。よって、合剤脱落を回避することはできていない。

合剤脱落の発生しなかった電池 H 3 においても、釘刺し試験においては過熱促進が見られた。これは、多孔膜の表面粗さの増大とともに、塗

工ムラを併発するためである。塗工ムラは部分的な多孔膜の欠落を伴うため、多孔膜の安全性を高める機能が低減するものと考えられる。

なお、G 6、G 7を比較すると、多孔膜の表面粗さは、平均粗さR aが2.1 μ m未満であることが望ましいと言える。

ここでは多孔膜の表面粗さを原料ペーストの粘度によって変化させたが、多孔膜の組成変更などにより最適粘度範囲は容易に変化する。よって、粘度範囲は、本実施によって規制されるものではない。

産業上の利用の可能性

本発明のリチウムイオン二次電池は、高いリチウムイオン受入れ性を有する負極を具備し、極めて高度な安全性を有し、かつ、高い生産歩留を達成可能である。よって、本発明は、高度な安全性とハイレート特性の両立が要求される分野において極めて有用であり、特に携帯電子機器等の電源として有用である。

請 求 の 範 囲

1. リチウムイオン二次電池であって、

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極と、

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極と、

前記正極と負極との間に介在する多孔膜と、

非水電解液からなり、

前記多孔膜は、少なくとも負極の表面に接着されており、

前記多孔膜は、無機フィラーおよび第1結着剤からなり、前記多孔膜における前記第1結着剤の含有量は、前記フィラー100重量部あたり、

1. 5～8重量部であり、

前記第1結着剤は、アクリロニトリル単位を含む第1ゴムからなり、

前記第1ゴムは、非水溶性であり、かつ、250℃以上の分解開始温度を有し、

前記負極は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な負極活物質および第2結着剤からなり、

前記第2結着剤は、第2ゴム粒子および水溶性高分子を含むリチウムイオン二次電池。

2. 前記第1ゴムは、250℃以上の結晶融点を有する請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

3. 前記第1ゴムは、ポリアクリロニトリル基を含む請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

4. 前記第1ゴムは、コアシェル型粒子からなり、かつ、粘着性表層部

を有する請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

5. 前記水溶性高分子は、メチルセルロース単位を含む請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

6. 前記第2ゴム粒子は、スチレン単位およびブタジエン単位を含む請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

7. 前記負極における前記第2結着剤の含有量は、前記負極活物質100重量部あたり、1.5～3重量部である請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

8. 前記無機フィラーが、無機酸化物からなる請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

9. 前記無機酸化物の表面が、塩基性を示し、かつ、前記無機酸化物のBET比表面積が、 $0.9\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求の範囲第8項記載のリチウムイオン二次電池。

10. 前記無機酸化物が、アルミナおよび酸化チタンよりなる群から選択される少なくとも1種を含む請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

11. 前記多孔膜の表面粗さは、前記多孔膜が接着されている電極表面の表面粗さよりも小さい請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

12. 前記無機フィラーが、大粒子群と小粒子群との混合物からなり、前記大粒子群の平均粒径Aと前記小粒子群の平均粒径Bとが、

$$\text{式(1)} : 0.05 \leq B/A \leq 0.25$$

を満たす請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

13. 前記正極と前記負極とが、前記多孔膜を介して渦巻状に捲回されている請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

14. 前記多孔膜の厚みが、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下である請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

15. さらに、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータを有する請求の範囲第1項記載のリチウムイオン二次電池。

16. 前記セパレータの厚みが、 $8 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下である請求の範囲第15項記載のリチウムイオン二次電池。

1/5

FIG. 1

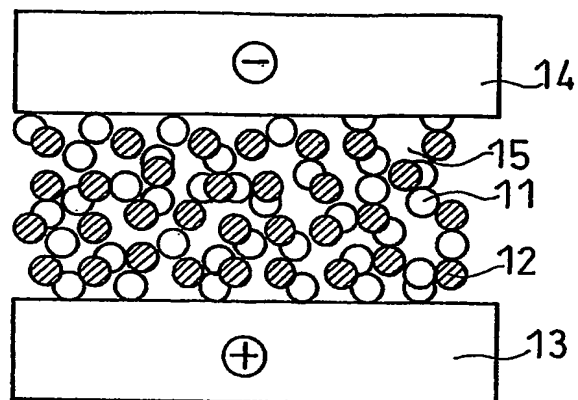


FIG. 2

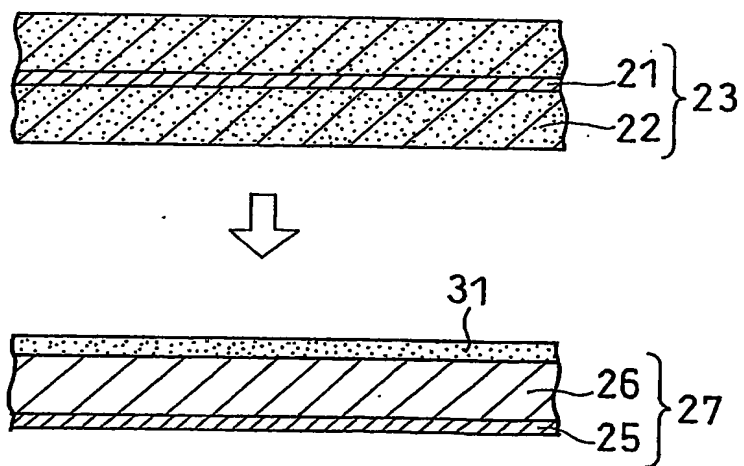


FIG. 3

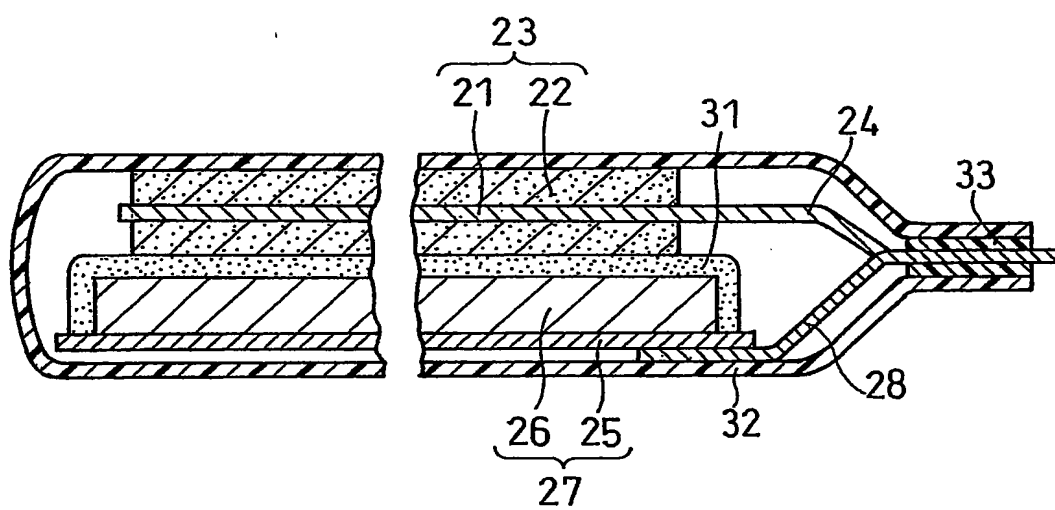


FIG. 4

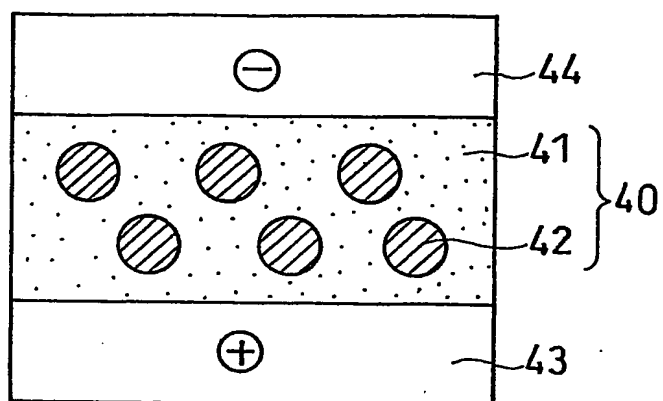


FIG. 5

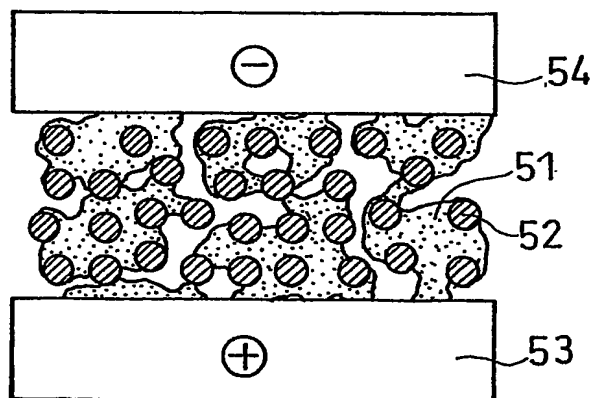


FIG. 6

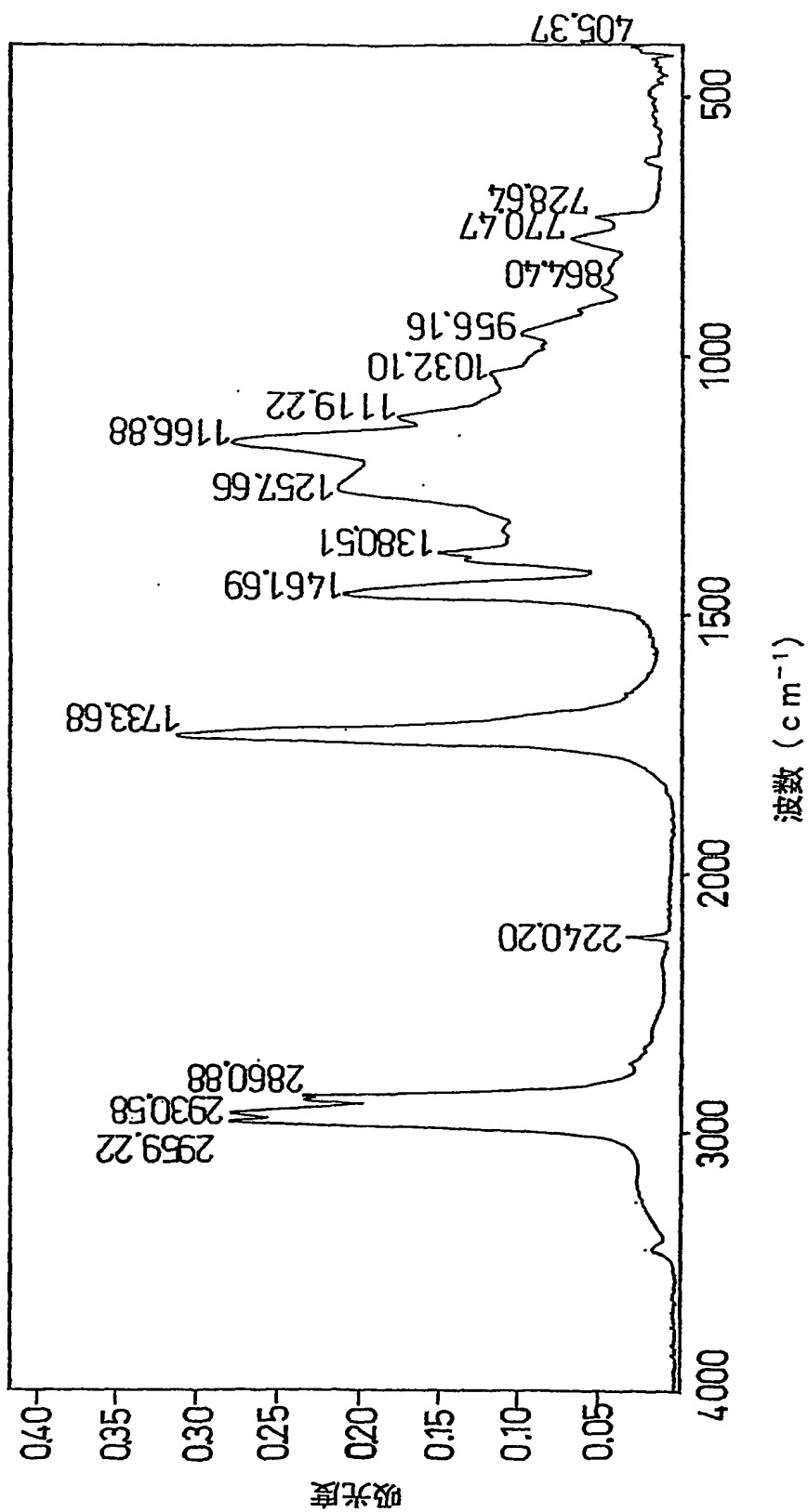


FIG. 7

BEST AVAILABLE COPY

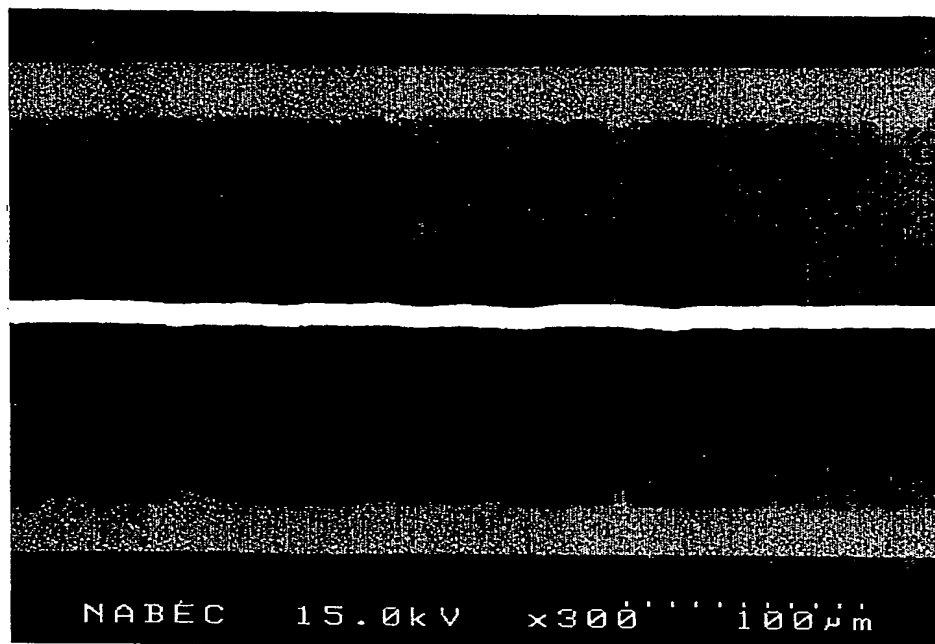
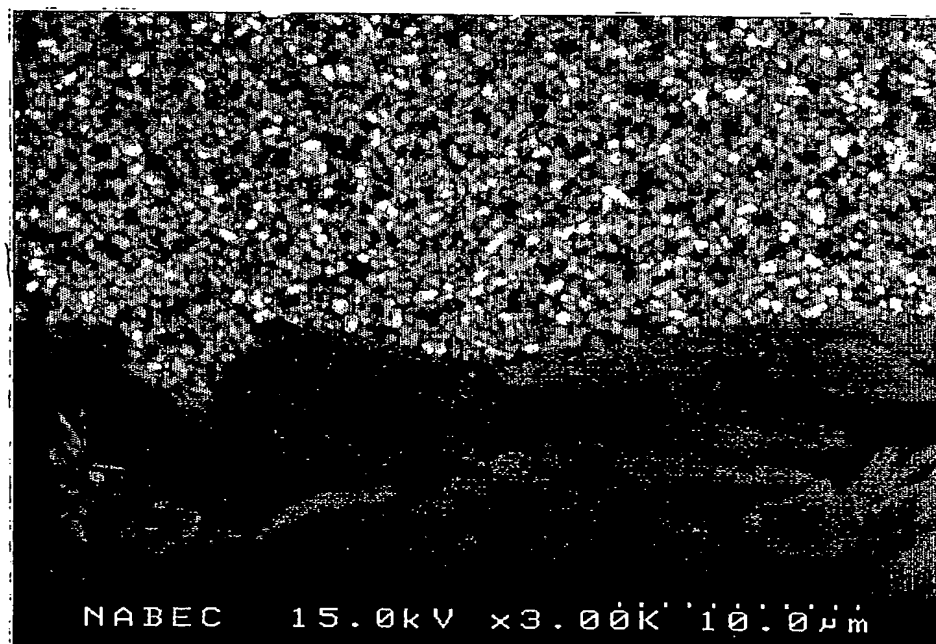


FIG. 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013704

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/02, 2/16, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/02, 2/16, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-151638 A (Mitsubishi Electric Corp.), 23 May, 2003 (23.05.03), Claims 1, 2; Par. No. [0021]; examples & WO 99/26307 A1 & EP 954042 A1	1-16
A	JP 2001-6744 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 12 January, 2001 (12.01.01), Claims 1, 2; Par. No. [0024]; examples (Family: none)	1-16
A	JP 2003-249206 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 05 September, 2003 (05.09.03), Claims 1 to 4; Par. No. [0013]; examples (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 December, 2004 (14.12.04)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2004 (28.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013704

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2004-327183 A (Mitsubishi Electric Corp.), 18 November, 2004 (18.11.04), Claims 1 to 9; Par. No. [0018]; examples (Family: none)	1-16
A	JP 9-147916 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 June, 1997 (06.06.97), Claims 1 to 12; examples (Family: none)	1-16
A	JP 2002-8730 A (FDK Kabushiki Kaisha), 11 January, 2002 (11.01.02), Claims 1 to 6; examples (Family: none)	1-16
A	JP 2001-319634 A (Celgard Inc.), 16 November, 2001 (16.11.01), Claims 1 to 12; examples & EP 1146576 A1 & US 6432586 B1	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl ⁷ . H01M 4/02, 2/16, 10/40		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl ⁷ . H01M 4/02, 2/16, 10/40		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-151638 A, (三菱電機株式会社), 2003. 05. 23 請求項 1, 2、段落0021、実施例など & WO 99/26307 A1 & EP 954042 A1	1-16
A	JP 2001-6744 A, (古河電気工業株式会社), 2001. 01. 12 請求項 1, 2、段落0024、実施例など (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2003-249206 A, (日本電池株式会社), 2003. 09. 05 請求項 1-4、段落0013、実施例など (ファミリーなし)	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「T」 日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 14. 12. 2004	国際調査報告の発送日 28.12.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 植 前 充 司	4 X 9 4 4 5
電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, A	JP 2004-327183 A, (三菱電機株式会社), 2004. 11. 18 請求項 1 - 9、段落0018、実施例など (ファミリーなし)	1-16
A	JP 9-147916 A, (富士写真フイルム株式会社), 1997. 06. 06 請求項 1 - 12、実施例など (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2002-8730 A, (エフ・ディー・ケイ株式会社), 2002. 01. 11 請求項 1 - 6、実施例など (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2001-319634 A, (セルガード、インコーポレイテッド), 2001. 11. 16, 請求項 1 - 12、実施例など & EP 1146576 A1 & US 6432586 B1	1-16